



TITLE:

# 電池活物質の充放電反応に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

竹原, 善一郎

---

CITATION:

竹原, 善一郎. 電池活物質の充放電反応に関する研究. 京都大学, 1962, 工学博士

ISSUE DATE:

1962-06-19

URL:

<https://doi.org/10.14989/74988>

RIGHT:

電池活物質の充放電反応に  
関する研究

竹原善一郎



電池活物質の充放電反応に  
関する研究

竹原善一郎





# 目 次

第1章	電池反応とその研究方法	1
第1節	緒 言	1
第2節	電池の反応	2
1.	電池反応とその問題点	2
2.	電池活物質の電導性	3
3.	固相反応のみで電極反応が行なわれる場合	4
4.	充放電反応の途中で，中間生成物の生成反応を 伴う場合	5
5.	不純物の影響	8
第3節	電池反応の研究手法	9
1.	電池反応の研究手法	9
2.	電極の作製と電位の測定	10
3.	電池活物質の充放電時における変化の観察	17
第4節	結 言	23
第2章	カドミウム電極放電時の現象	25
第1節	緒 言	25
第2節	実験方法	26
第3節	各種放電条件による，カドミウム電極表面の 微細構造の変化	29
1.	定電流放電時のカドミウム電極の微細構造の変化	29
2.	各種放電条件による，カドミウム電極の表面状態の変化	33
3.	カドミウム電極放電時の中間生成物	38
第4節	放電時におけるカドミウム電極の平衡電位	46

第5節	カドミウム電極放電時の過電圧	48
第6節	考 察	54
1.	放電時におけるカドミウム電極の平衡電位	54
2.	電解液を $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和した場合の、カドミウム 電極放電時の過電圧	57
3.	電解液が $[\text{HCdO}_2]^-$ を含まない場合の、カドミウム 電極放電時の過電圧	62
第7節	結 言	66
第3章	酸化第二水銀電極放電時の現象	69
第1節	緒 言	69
第2節	実験方法	70
第3節	実験結果	73
第4節	考 察	77
1.	放電時における酸化第二水銀電極の平衡電位	77
2.	酸化第二水銀電極放電時の過電圧	82
第5節	不純物の影響	90
第6節	結 言	98
第4章	銀・過酸化銀系電極充放電時の現象	101
第1節	緒 言	101
第2節	実験方法	103
第3節	銀・過酸化銀系電極充電時の現象	105
1.	銀・過酸化銀系電極充電時の現象	105
2.	酸化銀生成領域における充電過電圧	115
3.	過酸化銀生成領域における充電過電圧	119
4.	酸素発生領域における過電圧	123

第4節 銀・過酸化銀系電極放電時の現象	125
1. 銀・過酸化銀系電極放電時の現象	125
2. 酸化銀生成領域における放電過電圧	130
3. 銀生成領域における放電過電圧	132
第5節 酸化銀および過酸化銀の電解液中への溶解現象と 充放電過電圧	134
第6節 不純物の影響	134
第7節 結 言	140
本研究の総括および結論	144
謝 辞	149



## 第1章 電池反応とその研究方法<sup>1), 11), 12)</sup>

### 第1節 緒言

1800年にVoltaが異種金属間に起電力が生ずることを利用したVoltaの電池を発見して以来、各種の電池がつぎつぎに発見され、すでに19世紀後半には、現在もつとも多く使用されているマンガン乾電池、鉛蓄電池が発見されている。しかし、その製造に急であつた反面、それら電池活物質の反応機構に関する基礎的研究は殆ど行なわれておらず、最近、やつと内外の研究者によつて取りあげられつつある現状である。そのために、現在もつとも多く使用されている、マンガン乾電池、鉛蓄電池の両極活物質の反応機構でさえ、今日なお明らかでなく、統一した見解がない状態である。しかしながら、電池が燈火用電源としてのみ利用されていた時代はすでに過ぎ、今日では、各種の精密測定用装置の電源、宇宙工学用の電源などとして、脚光をあびるようになって来ており、高度な性能をもつた電池の製作が要求されている。このような要求を満足した電池の製作は、従来の経験のみをもつてしては困難であり、それら電池に使用する電池活物質の反応機構を正確に把握することによつてはじめて可能である。すなわち、電池活物質の充放電性能を改良し、性能のよい電池を製作するためには、それら電池活物質の充放電機構を正確に把握し、これに基づいて、その反応抵抗になつている原因を十分に認識し、これら原因を低下させる方向に活物質を改良していくことが望まれる。

本研究では、この点に着目し、とくに、最近特殊電源として脚光をあびつゝある、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の負極活物質であるカドミウム、過酸化銀・亜鉛系蓄電池の正極活物質である過酸化銀、酸化第二水銀・亜鉛乾電池の正極活物質である酸化第二水銀を代表例としてえらび、それら活物質の充電あるいは放電機構を解析した。すなわち、それら活物質の充電あるいは放電時における電位の変化および活物質内部および表面での微細構造の変化を観察し、これらの結果を対照として考察した。とくに、酸化第二水銀電極および過酸化銀電極に対しては、各種の不純物を添加し、それら不純物が充放電反応におよぼす影響をも調べた。これらの結果より、従来迄、殆ど解明されていなかった、これら活物質電極の充電あるいは放電機構を明らかにするこ

とができ、また、この種研究が電池活物質の反応機構を研究するための適切な方法であることがわかつたのでここに報告する次第である。

## 第2節 電池の反応<sup>1)</sup>

### 1. 電池反応とその問題点

性能のよい電池活物質は、起電力が高く、単位重量当りの容量が大で、しかも放電時の電位変化が各種の外的条件のもとで、放電時間、放電電流に対して殆ど変化せず、放置における自己放電が小さいことを必要とする。さらに、この活物質が蓄電池として使用されるためには、このほかに次の2条件が必要となる。

- (1) 充放電の化学反応が可逆的に進行するとともに、充放電の電気エネルギーについてもできるだけ可逆的である。すなわち、充放電時において他の副反応（たとえば、水の電解反応など）がおこりにくく、しかも充放電時の過電圧が小さい。
- (2) 充放電による活物質の再生状態がよく、多数回反復が可能である。すなわち、活物質が充放電のくり返しによつて脱落したり、不働態化してはならない。

電池の起電力を高くするためには、酸化力が大で、電極電位の貴な正極と、還元力が大で、電極電位の卑な負極とを組み合わせるとよい。しかし、水溶液を使用する低温型の電池においては、水を分解するような強力な酸化剤、還元剤の使用は不可能であり、起電力にも自ら制限がある。すなわち、使用される電池活物質は特定の化合物あるいは金属に限られ、正極活物質としては二酸化マンガ、過酸化鉛、過酸化銀、過酸化ニッケル、酸化第二水銀、酸化第二銅などが、負極活物質としては亜鉛、鉛、カドミウム、鉄、マグネシウム、アルミニウムなどが使用されるに過ぎない。従つて、電池はこれら限られた電池活物質より作製される。

起電力がいくら高くても、電流を通じた場合の端子電圧が低いと実用電池にはならない。端子電圧低下の原因には、電極、活物質、電解液などのオーム抵抗によるものと、分極と称する反応抵抗によるものがある。

また、活物質の単位重量当りの容量を大きくするには、軽量で、原子価の変化が大であるうゑに活物質の利用率が大きいことを必要とする。活物質の利用率を大きくするためには、放電によつて活物質が不働態化したり、また、凝集して表面積が小さくならないようにしなければならない。

活物質の容量がいくら大であつても、電池を使用しないのに、活物質が自己放電によつて消耗してしまうようでは、この活物質は電池活物質として使用することができない。

以上の観点より、性能のよい電池を製作するためには、いかによい活物質を選ぶかゝ重要な因子となつてゐることがわかる。すなわち、よい活物質は活物質の充放電時におけるオーム抵抗、分極抵抗が小さく、しかもその活物質自体が殆ど自己放電をうけないように、放電によつて活物質が不動態化したり、凝集してはならない。それ故、電池活物質の改良は、活物質の充放電機構を十分に認識し、それに基づいて、活物質の充放電時におけるオーム抵抗、分極抵抗、自己放電の原因を追跡し、さらに充放電時における活物質の不動態化、凝集、脱落などの原因をつきとめなければならない。

このような事実より、性能のよい電池活物質を製作するためには、まず第1に、それら電池活物質での充放電機構を正確に把握せねばならないことがわかる。

現在迄、沢山の種類の電池が製造され、また提案されているが、それら電池活物質の充放電機構はいまだ十分把握されていない。そこで、まず最初に、本研究で著者が行なつた研究をも含め、最近内外で発表された研究結果を概観し、電池反応を研究していく場合の問題点を指摘してみよう。

## 2. 電池活物質の電導性

電池活物質が、水溶液中で電極反応を行なうためには、電極は電導性でなくてはならない。ところで、電導性であるためには、電子伝導あるいは電解伝導を行ない得る必要がある。すなわち、電極は良導体であるか、半導体でなくてはならない。さて、電池活物質には、金属、水酸化物、酸化物、塩化物など種々なものがあるが、金属以外はいずれも共有結合あるいはイオン結合をした化合物であり、一般に絶縁体として知られているものである。それでは、これらの化合物が、どうして電導性を必要とする電池活物質として使用されるのであろうか。それは、これらの化合物はいずれも結晶格子内に各種の欠陥をもつた半導体となつてゐるからである。鉛蓄電池の場合を例にとつてみよう。負極活物質は鉛で問題はないが、正極活物質には過酸化鉛が使用され、これは絶縁体である。ところが、十分充電された状態においても、過酸化鉛は化学量論的な組成ではなく、鉛原子がやゝ過剰にあり、その過剰の鉛原子は格子内に割り込んで入つてゐる。この割り込んだ鉛原子は容易に  $Pb^{4+}$  となり、4ヶの電子を放出しようとする傾向にある。そのために、 $74 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  という高い電導性を示し<sup>2)</sup>、N型半導体として、電池活物質となり得るのであ



る。また、過酸化銀・亜鉛系蓄電池の正極活物質である過酸化銀は化合物中に $O^{2-}$ が化学量論比よりも過剰にあり<sup>3)</sup>、P型半導体として、電池活物質となり得るのである。

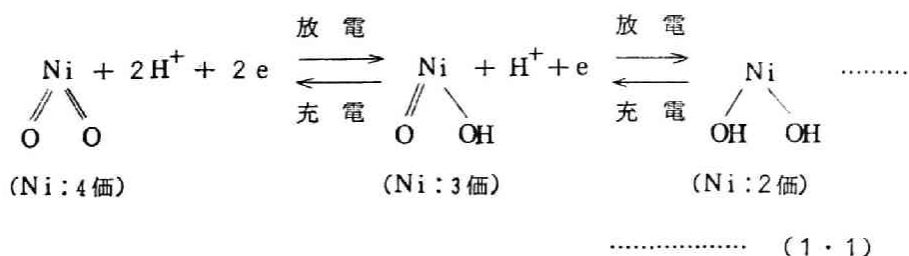
このような、金属または半導体では、自由電子、格子間に入つた電子、または格子点に存在する正孔のために、電子伝導を示すが、これのみでは、十分に電池活物質としての性質を示し得ない。すなわち、充放電の中間状態、放電末期の状態においても電導性を示し、さらに、二次電池の場合には、充放電の反応が活物質の脱落などを伴わないで、容易に起らなければならない。このためには、電子伝導および電解伝導の両者が、同時に起る型の固相反応によつて、充放電反応が行なわれる（原子価制御の半導体になる場合、例えば過酸化ニッケル活物質など）か充放電反応の途中に中間生成物を生成し、これが速やかに崩壊して、活物質とは別の相に最終生成物を遊離して充放電反応が進行する（例えばカドミウム活物質、酸化第二水銀活物質など）型の活物質が望ましいわけである。

### 3. 固相反応のみで電極反応が行なわれる場合

この型の代表例として、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の正極活物質である過酸化ニッケル活物質をあげることができる<sup>4)</sup>。

ニッケルには、 $Ni^{2+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$ が存在し、そのために、過酸化ニッケル電極では、充放電の各段階で、混合原子価状態による半導性を示し、電子伝導を行なつて電流は流れ得るのである。

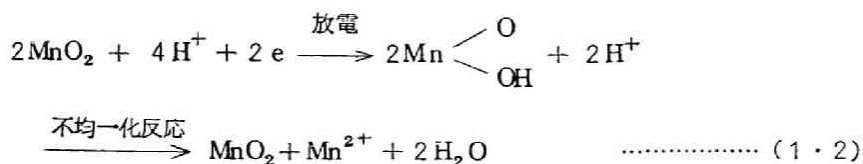
ところで、電流を通過するのみでは、活物質としての資格はない。すなわち、固相反応のみで電気エネルギーを蓄積したり、放出したりするためには、低級酸化状態より高級酸化状態への結晶の転位が容易であることおよび固相内でのイオンの移動が容易に起らなければならない。過酸化ニッケル電極では、充電により生成される高級酸化物は、 $NiO_2$ および $\beta-NiOOH$ であり、これらの化合物は放電生成物である $Ni(OH)_2$ と同一の層格子をした六方晶系に属している。故に転移は容易である。また一方、充放電中に結晶中を移動するイオンは、イオン半径の小さい $H^+$ であり、しかも、その $H^+$ の結晶中における結合は大変弱い（O—H結合がヒドロキシル結合をしているため）ので $H^+$ は結晶内を動き易い。即ち（1・1）式に示されたような変化によつて、過酸化ニッケル電極の充放電反応は、電子伝導および電解伝導を伴いながら進行していると考えられる。



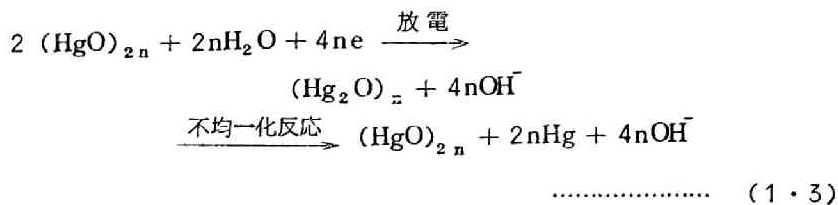
酸化ニッケル電極においても、このような挙動をするかと云うと、そうはいかない。すなわち、NiO は面心立方格子をしており、 $\text{O}^{2-}$  は結晶中を動きにくい。 $\text{O}^{2-}$  を動かそうと思うと、外部より相当大きいエネルギーを加えてやる必要があり、いきおい過電圧が大きくなる。両極では水電解のみが行なわれ、電池の充放電反応は行なわれない。すなわち、NiO ではその表面のみで反応がおこり、容量は表面積にのみ比例した結果を示す。

#### 4. 充放電反応の途中で、中間生成物の生成反応を伴う場合

ところで、電解伝導を行ない得ないものは、電池活物質たり得ないかと云うと、そういう訳ではない。電極の電解液に接した表面層では、幾分結晶が歪んでおり、電解伝導は当然起る訳で、そこで多分中間的な生成物が出来るであろう。この中間生成物は多分半導体的性質を持ったものであらうと思われる。また、この生成物は特にその結晶系がもとの結晶系と異なる場合には大変不安定なもので、結晶化も充分起っていないであろう。そのために、この中間生成物被膜を通して、電子伝導、電解伝導が行なわれる。しかしながら、この中間生成物の分解速度がもし遅いと、この中間生成物が電極面に蓄積し、充放電時に著しく大きい分極を生ずる原因となる。それ故、この種活物質が電池活物質となるためには、充放電の途中で生成する中間生成物の分解速度が大で、しかも分解生成物が反応面より別の相に生成するか、さもなければ、分解生成物は電子伝導、電解伝導をともに行なうような物質でなくてはならない。酸性溶液中での二酸化マンガンの放電反応は、すでに吉沢, W.C.Vosburgh により (1・2) 式に従って進行することが報告されている。<sup>5)</sup>

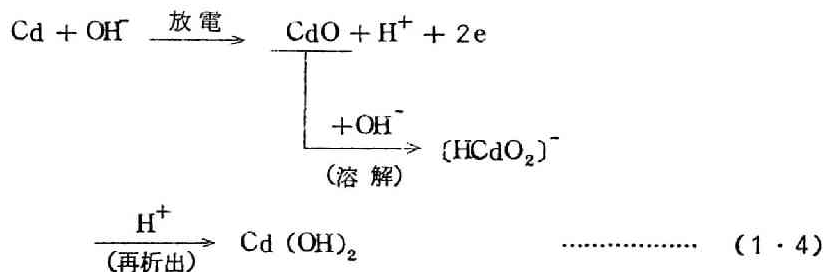


すなわち、中間生成物として $\text{MnOOH}$ を生じ、これが不均一化反応によって $\text{Mn}^{2+}$ となり、溶液中に溶解し、常に新しい電極面を作つて、放電が進行する。また、カセイカリ溶液中での酸化第二水銀電極の放電反応は、第3章に述べられているように(1・3)式に従つて進行する。<sup>6)</sup>



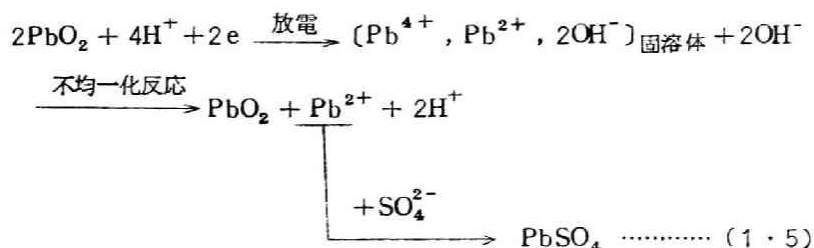
すなわち、中間生成物として  $\text{Hg}_2\text{O}$  を生じ、この  $\text{Hg}_2\text{O}$  が  $\text{HgO}$  中に固溶体として存在する。このような状態における  $\text{Hg}_2\text{O}$  は不安定でこれは不均一化反応によって  $\text{Hg}$  となり、 $\text{HgO}$  とは別の相に析出する。しかも、この  $\text{Hg}$  は金属であり、電子伝導を行なうことができるので、 $\text{HgO}$  表面に電極本体より電子を供給することができ、さらに液体金属であるため、電極面を移動し易く、常に新しい  $\text{HgO}$  表面が電解液と接する状態を維持して、小さい分極で放電を進行させることができる。

しかし、二酸化マンガン電極のように、放電生成物が溶液中に溶解するのみであつたり、酸化第二水銀電極のように、放電生成物が水銀であり、この水銀は液体金属であるため、広い表面積を作製することが困難であり、しかも、電解的に酸化することが困難であるものでは、一次電池の活物質としては使用することができるが、二次電池の活物質としては使用できない。二次電池の活物質として使用されるカドミウム電極のカセイカリ溶液中での放電反応は、第2章で述べられているように(1・4)式に従つて進行する<sup>7)</sup>。

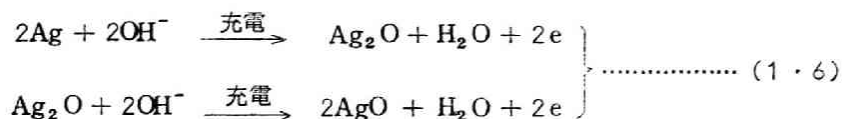


カドミウム電極では、二酸化マンガ電極のように放電時に生成する中間生成物 ( $\text{CdO}$ ) が溶液中に溶解するが、さらに、この溶解した鉛イオンが再び  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  として電極面

に保持される。しかも、この $\text{Cd}(\text{OH})_2$  は三次元的に電極面にひろがり、広い表面積を保持するため、充電によつて、 $\text{Cd}$  に容易に還元することができる。従つて、カドミウム電極は二次電池の活物質として、その機能を発揮することができるわけである。鉛蓄電池正極活物質である過酸化鉛電極も、最近、碓、吉沢によつて報告されているように硫酸溶液中で(1・5)式に従つて放電し、中間生成物である $[\text{Pb}^{4+}, \text{Pb}^{2+}, 2\text{OH}^-]$  固溶体を経て、最終的に $\text{PbSO}_4$  に変化し、電極表面に放電生成物が保持されるので、二次電池活物質となることができる<sup>8)</sup>。



電池活物質には、充放電時に生成する中間生成物が安定な場合、この生成物がさらに電解的に酸化あるいは還元され、最終的に電解伝導および電子伝導を行なう化合物に変化する型のもも使用されう。この場合は、活物質が溶液中に溶解したり、不均一化反応を受けたりはしないので、活物質は先に述べた固相反応のみで電極反応が行なわれる場合と同様、そのまゝの位置で充放電反応が進行する。従つて、活物質が充放電時に脱落することが少なく、二次電池活物質に適する。代表例として、第4章で述べられている銀電極の充電反応をあげることができる<sup>9)</sup>。銀電極は(1・6)式に従つて2段に酸化されて、充電生成物である $\text{AgO}$  に変化する。



この反応において、まず最初に生成する $\text{Ag}_2\text{O}$  は、電解伝導および電子伝導をともに行ないにくいので、 $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜が生成していくと充電反応は停止する。ところが、そのような状態になると $\text{Ag}_2\text{O}$  はさらに酸化され、 $\text{AgO}$  に変化する。 $\text{AgO}$  は酸素を過剰に含んだP型半導体であり、しかも $\text{AgO}$  内での $\text{O}^{2-}$ の拡散が容易であるため、電解伝導および電子伝導をともに行なうことができる。従つて、銀電極の充電反応は停止することな

く進行できるわけである。

## 5. 不純物の影響

電池活物質に対する不純物の影響については、とくに、自己放電を促進させる不純物とか、二次電池活物質においては、充放電時に活物質の凝集を促進したり、活物質の不働態化を促進するような不純物についての研究が盛んに行なわれている。これは、電池製造時において、これら不純物が活物質あるいは電解液中に混入すると、著しく電池性能が損われるためである。しかし、これは消極的な電池性能の向上法であり、さらに今迄より性能が向上するような添加剤を探索していくことも重要である。本章ですでに述べたように、電池反応は活物質を通して電解電流と電子電流の両電流が流れることにより促進される。従つて、電池活物質は充放電中、常に電解伝導体であり、しかも、電子伝導体でなくてはならない。従つて、充放電生成物に、電解伝導性、電子伝導性を附与するような不純物を活物質に添加することにより電池性能を今迄よりさらに向上させることが可能となる。また、充放電時に中間生成物の生成を伴う活物質にあつては、中間生成物の分解速度を促進させるような不純物を活物質に添加することにより充放電時の過電圧を小さくすることができる。前者は、活物質に原子価の異なつた金属を添加して、半導体の原子価制御の理論によつてその格子欠陥濃度を変化させてやることにより可能である。例えば、第4章で述べられているように $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ のようなP型半導体である活物質を使用する場合は $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ よりも高原子価の $\text{Pb}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ を微量添加することにより電池性能を向上させることができる<sup>9)</sup>。また、後者に対しては、第3章で述べられているように、例えばカセイカリ溶液中でのカドミウム電極に対するニッケルの影響をあげることができる<sup>7) 10)</sup>。すなわち、カドミウム電極の放電時において、電解液中に溶解した $[\text{HCdO}_2]$  が $\text{Cd}(\text{OH})_2$  として電極面に析出する場合ニッケルが結晶核となり、析出反応が促進され、ひいては、放電時の中間生成物である $\text{CdO}$  の分解速度が促進されるわけである。

また、後者に対しては第4章で述べられるように、カセイカリ溶液中での酸化第二水銀に対するカドミウムあるいはインジウム不純物をあげることができる。これら金属は放電時の律速段階である不均一化反応を著しく促進させるため、放電過電圧を低下させる作用を示す。しかし、この場合は、放電時の第1段階である中間生成物の生成反応を自然に進行させる作用をもつ（アルカリ溶液中でカドミウムおよびインジウムは水銀よりもイオン化し易く、自らは酸化されて、水銀を還元しようとする作用をもつ）ため、自己放電を却

つて促進する結果となり，非常に有害な不純物となる。

### 第3節 電池反応の研究<sup>11), 12)</sup>方法

#### 1. 電池反応の研究<sup>11), 12)</sup>方法

第2節において述べたように，電池活物質はそれぞれ特有の反応を示すが，いずれも，電極反応を伴うものであり，その反応機構を正確に把握し，分極抵抗の原因になっている律速段階を見きわめることが，電池性能の向上のために重要であることがわかった。電池反応は，第2節において述べたように，いずれも，複雑な固相反応を伴う反応であるが，その固相中での反応は普通の化学反応とは異なり，イオンが関与する反応である。従つて，固相での電極反応を解明する手段として，今迄水溶液電解の反応機構を追跡するために用いて来た，理論や研究方法を少し修正してそのまま適用してもよいことがわかる。その上，水溶液の電解反応の追跡の場合とは異なり，この種反応では充放電反応によつて，電極自体が変化していくため，反応機構を追跡する補助手段として，顕微鏡，電子顕微鏡によつて電極面の変化を観察し，さらに，その変化をX線回折，電子線回折によつて追跡することが可能となる。従つて，電池活物質の充放電機構を追跡するためには，次に列挙した方法を採用し，これら研究結果を総合して，電池活物質の充放電機構を解明していけばよいことがわかる。

#### (I) 水溶液の電解反応の解析に用いられる各種研究方法の適用

##### (i) 平衡論的研究

- (a) 熱力学的数値の計算
- (b) 電気化学的測定—平衡電位

##### (ii) 反応機構論的研究

- (a) 反応速度の理論計算
- (b) 充放電電流と過電圧の関係
  - 充放電中の電位変化
  - 充放電時および開路時の過渡現象の追跡
- (c) 半導体理論，非可逆熱力学の適用

(d) 反応分布の追跡

(2) 電極の状態変化の追跡

(i) 化学分析的な化合物の確認

(ii) 顕微鏡，電子顕微鏡による活物質の形状変化の追跡

(iii) X線回折・電子線回折による，充放電時に生成する化合物の確認

本研究では，上記研究方法を採用して，数種の電池活物質の充放電機構の解明を行なった。つぎに，これら方法を電池活物質の解析に適用する場合の問題点について考察してみよう。

2. 電極の作製と電位の測定

電池活物質の充放電機構を，水溶液電解の反応機構を解明する場合と同様，電流と電位の測定結果より考察していくためには，再現性のよい，しかも，測定しようと思う反応以外の反応がその結果に混入しないような電極の作製が重要となってくる。

再現性のある結果をうるためには，電極の表面構造，厚さなどがいつも同一でなくてはならない。また，電池活物質の電極反応のみを解析するためには，充放電時に，充放電生成物中でのオーム抵抗による電位降下や，電解液中におけるイオンの拡散のおくれによる電位降下が，再現性悪く測定結果に加わってくるようでは困る。また，電位の測定を行なう場合，反応面がどこにあるかということが重要であり，反応面の位置が巨視的に変化するようでも困る。

実用的に使用する極板は容量の大きいことを必要とし，大量の活物質をその保持体に充填するため，電極内部への電解液中のイオンの拡散が遅くなる。また，充放電時に生成する電子伝導性の悪い化合物のため，充放電中におけるオーム抵抗が大となり，それを防ぐため，目的とする活物質以外の他の電子伝導性の化合物あるいは金属を活物質中に加えている。そのため，測定中に，充放電反応以外の反応が混入し易い。また，活物質の量が多いため，充放電時の反応面が，巨視的に充放電の進行につれて変化する。

また，実用の活物質はその作製方法の僅かな違いにより，その反応性とか，電導性を異にし，また，活物質保持体への活物質の充填条件の僅かの違いにより，その電池特性は変化していくことが予想される。

従つて，実用の電池極板をそのまま使用して，それら活物質中での充放電機構を追跡することは不可能である。すなわち，活物質の厚さを出来るだけうすくして電極表面で充放

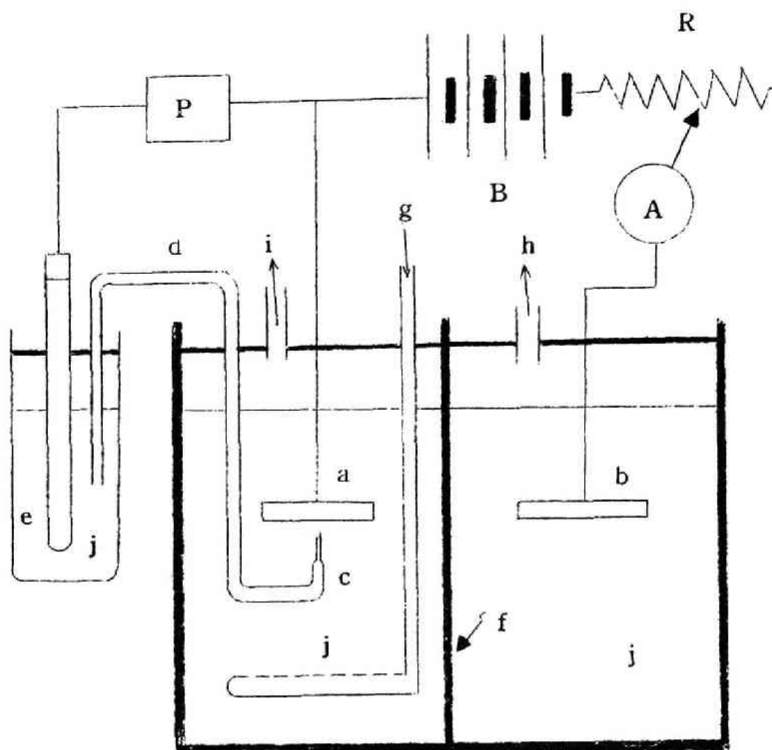
電反応がおこるようにし、しかも、この電極での充放電時のオーム抵抗を小さくするため、電子伝導体で、しかも目的の活物質の充放電反応には無関係な金属で、この活物質薄膜を裏うちする必要がある。この目的にかなう電極として、本研究では、同一金属表面を得る目的で、同一処理した金属板の表面をアルカリ浴中で電解酸化して、金属表面に薄い酸化被膜を作製し、これを活物質として使用した。とくに、絶えず同一表面を得る目的で金属板の代りに、白金板上に同一電析条件で、目的の金属を電析させたものも使用した。この種電極は電析条件さえ一定にしておけば常に同一の電極面を作製することができ、再現性は極めて良好であった。個々の電極についての作製条件は第2章以下で詳述する。

このような電極を使用し、充放電時の電位変化を測定する場合には、目的の電極の電位変化を忠実に測定するとともに、電極の表面では常に等電位が保たれるよう注意せねばならない。この点に関しては、すでに著者らが「電気化学」に報告した、食塩水溶液電解時の陽極反応に関する研究<sup>13)</sup>の場合と同一の方法を採用すればよい。本研究では $10\mu$ 程度の薄い電極での固相反応を追跡すればよいので、電極中でのオーム抵抗による電位降下が殆んど無視でき、固相反応を伴わない水溶液電解の場合と同一の方法が採用できるわけである。

図1・1に実験に使用した電解槽の模型図を示した。

充放電実験はすべて図1・1に示したような回路により、定電流のもとで行なつた。電流は外部より強制的に流し、その変動を少なくする目的で、鉛蓄電池を10ヶ直列に接続し、大きい抵抗(R)を通して流した。電位の測定は直接ルギン毛管を使用して行なつた。ルギン毛管は尖端の外径が約 $0.4\text{mm}$ のものを使用した。また、電極を挿入する電極保持体をガラスあるいはアクリル酸樹脂で作製し、これに、ルギン毛管も取りつけることにより、ルギン毛管の尖端と電極との間隔を常に $2\text{mm}$ に保つた。また、ルギン毛管による、電極面の遮蔽が出来るだけおこらないように注意して、ルギン毛管を作製し、取りつけた。著者らが「電気化学」にすでに報告した食塩水溶液電解時の陽極反応の研究<sup>13)</sup>において、電極とルギン毛管の間隔を種々変化させて電極電位を測定した結果は、本研究に使用したと同じ型のルギン毛管の使用により、図1・2のような結果を得た。この結果は、ルギン毛管を電極面より $1\text{mm}$ 以内に近づけると電位の測定に対して、ルギン毛管による電極面の遮蔽効果が現われて来るが、約 $1\text{mm}$ 以上離すと、電極とルギン毛管との距離の変化による電位勾配は電解液の抵抗による電位降下のみによつて生ずることを示す。従つて、この種ルギン毛管の使用では、電極とルギン毛管の間を $1\text{mm}$ 以上に保ち、その間のオーム抵抗によ





- a : 試験電極, b : 相手極 (白金板を使用)  
 c : ルギン毛管, d : 塩橋, e : 照合電極  
 f : 隔膜, g : 窒素ガスまたは酸素ガス  
 h : 相手極で発生するガス, i : g で使用したガスおよび a で発生するガス  
 j : 電解液  
 A : 電流計, B : 鉛蓄電池, R : 抵抗  
 P : 自記電位差計あるいはブラウン管オツシロスコープ

図 1.1 実験に使用した電解槽の模型図

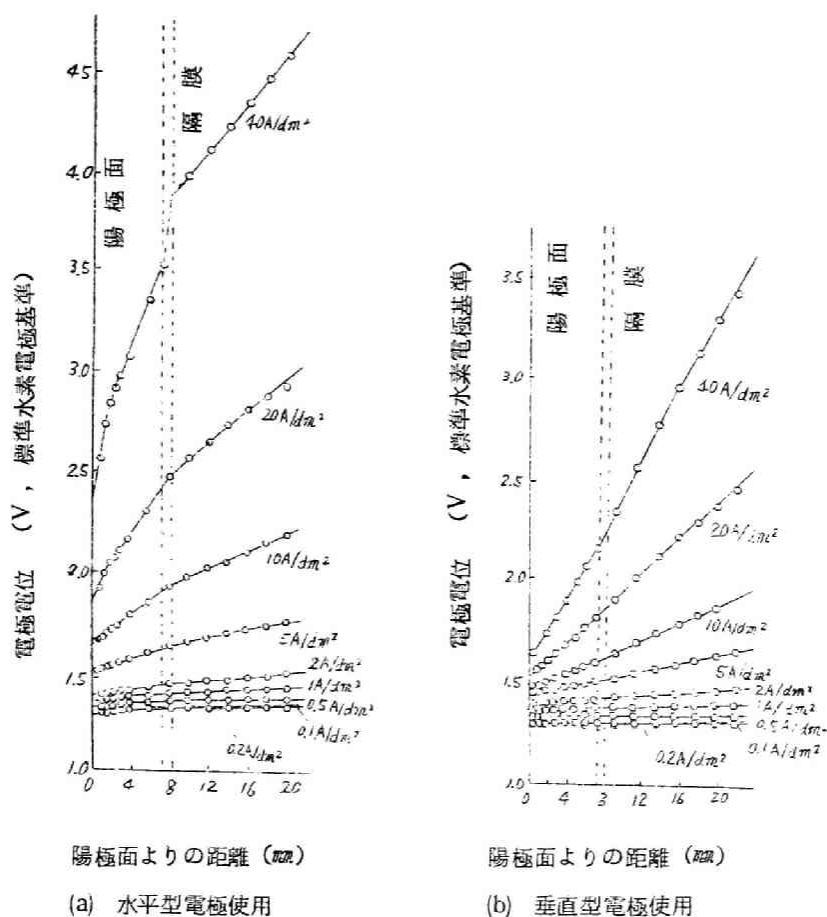


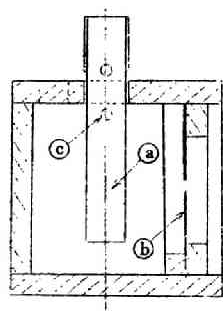
図 1・2 陽極面とルギン毛管の尖端との間の距離と電極電位との関係

(電解液：飽和食塩水 (pH 4)，浴温 35℃)

る電位降下を電位の測定値に対して補正するのがもっとも好ましいわけである。本研究では、ルギン毛管と電極との間隔を 2 mm に保ち、この間のオーム抵抗による電位降下の補正は、電解液の電導度を測定し、その測定値より計算によつてオーム抵抗による電位降下を求めることによつて行なつた。照合電極は本研究においてはすべてカセイカリ溶液を電解

液として使用したので、カセイカリ溶液中でもつとも安定な電位を示す $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 電極を使用した。カセイカリの濃度は夜間起電力を除去する目的で実験に使用したカセイカリ溶液と同濃度のものを使用した。 $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 電極の電位は酸化第二水銀 ( $\text{HgO}$ ) の作製条件とくに酸化第二水銀粒子の大きさにより、僅かに変化することが三宅<sup>14)</sup>により報告されている。従つて、本研究では酸化第二水銀はすべて同一条件 ( $30^{\circ}\text{C}$ で0.5規定カセイカリ溶液1ℓ中へ0.4規定昇汞1ℓを加えることにより作製) で作製した酸化第二水銀を約2週間0.5規定カセイカリ溶液中に放置し、熟成した状態で使用した。長期間熟成することにより、電位の変動を1mV以内におさえることができた。

電池反応を研究する場合、電極面での電流分布が不均一であると、実測値の解析が著しく困難である。従つて、電極面での電流分布を出来るだけ均一にするようにしなければならない。従つて、本研究では、アクリル酸樹脂で角型電解槽を作製し、この中に電極を挿入することにより、電流分布の均一化をはかった。例えば、塩酸溶液中での塩素発生時の陽極反応において、黒鉛陽極を直接ガラス槽に垂直に入れた場合と図1・3のような角型電解槽に挿入して後、ガラス槽に入れた場合とではその電極表面での電位分布は図1・4のように後者の方が均一となる。また、カセイカリ電解液中でのカドミウム電極の充放電反応の研究において、角型電解槽を使用せず図1・5のように電極を直接ガラス槽に入れて充放電反応を行なわせた場合には、写真1・1に示してあるように、カドミウム電極充放電時の電極上での活物質の変化が電極上の場所によつて異なり、図1・4の場合と同様

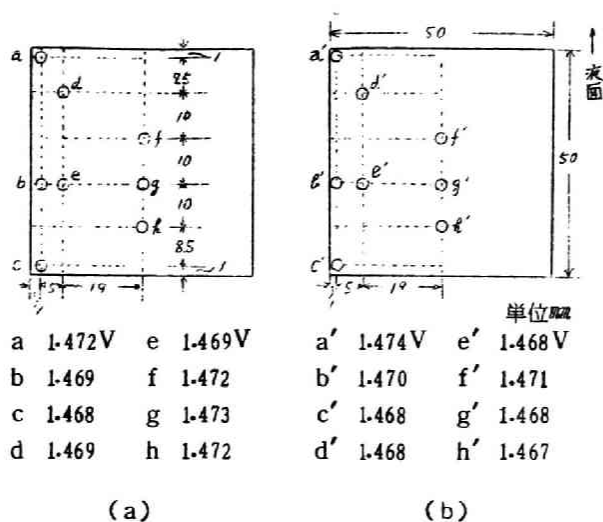


a : 黒鉛陽極    b : 隔膜  
c : 溢流孔

図1・3 アクリル酸樹脂で作製した角型電解槽の模型図

電極の周辺部で電流分担率が大きくなる。すなわち、電極の周辺部では中心部に比べてカドミウム電極表面の変化が著しく、また、統計的に眺めて反応部分に対して未反応部分の占める割合が小さい。このような事実より、この種研究には、特に電流分布に注意せねばならないことがわかる。

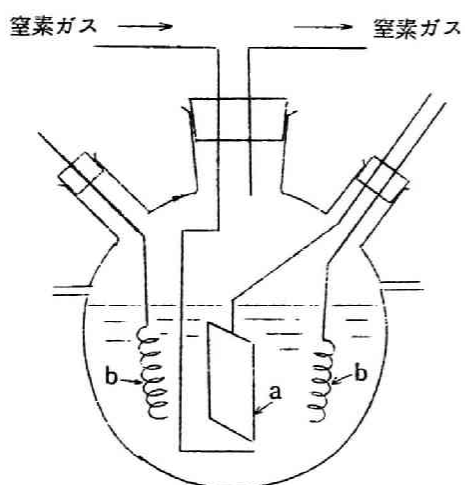
電池反応は電解液に含まれる微量の不純物によつて著しく影響をうける。とくに、炭素や炭酸イオンによる影響が著しい。従つて、カセイカリ電解液は試薬特級のカセイカリを使用して作製し、炭酸イオンは水酸化バリウムを電解液に添加し、炭酸バリウムとして除



(a) 図 1・3 に示した角型電解槽を使用した場合  
(b) 電流分布を考えなかった場合

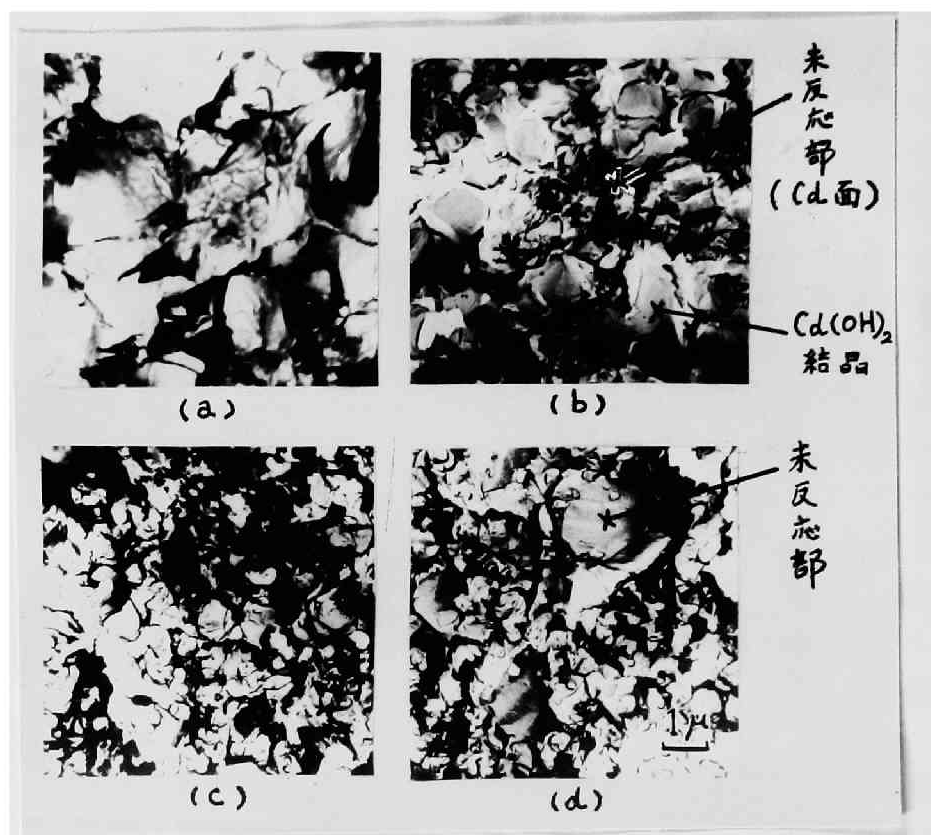
図 1・4 垂直型電極表面での電位分布

(電解液：塩素で飽和した 0.97 規定塩酸溶液  $2A/dm^2$  で電解した場合の  $Hg/Hg_2Cl_2/3.3N \cdot KCl$  基準の陽極電位を示す。)



- a : 試験電極  
(カドミウム電極)  
b : 相手極  
(白金電極)

図 1・5  
カドミウム電極充放電試験用電解槽



- (a)  $0.17 \text{ mA/dm}^2$  で放電終了後の電極面周辺部における電極表面  
 (b)  $0.17 \text{ mA/dm}^2$  で放電終了後の電極面中心附近における電極表面  
 (c)  $0.17 \text{ mA/dm}^2$  で放電終了後の電極面周辺部における電極表面  
 (d)  $0.17 \text{ mA/dm}^2$  で放電終了後の電極面中心附近における電極表面

写真1・1 カドミウム電極充放電時の電極表面の状態（電極上の位置による反応性の比較， $25^\circ\text{C}$ ，4.4規定カセイカリ溶液（ $\text{CdO}$ で飽和）中で充放電を行なう。電極作製条件は第2章第3節脚注3（29頁）と同一である）

去した。また、電解液中に溶存する酸素は、 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$  の銅網上を通して精製を行なった窒素を通気し、約  $0.1\ \mu\text{A}/\text{mm}^2$  のポーラログラフ感度で酸素のポーラログラフ波が認められなくなる迄除去した。また、この窒素をある場合は充放電実験中も通気し、電解液の攪拌を行なった。また、実験中窒素を通気しない場合には、溶液面上にパラフィンをし、外気と遮断した。相手極で発生するガスの影響を避けるために両極間隔を広くするとともに、その間は耐アルカリ性のセロファン隔膜で遮断した。

以上のような注意を払って、充放電試験を行ないながら、電位の測定を行なった。電位の変化はその変化が遅い場合は自記電位差計（電位測定範囲： $0\sim 100\text{mV}$ ，ペン速度： $4.5\text{cm}/\text{min}$ ， $12\text{cm}/\text{min}$ ，感度： $100\text{mV}$  の変化に対して  $7\text{sec}$  以下）を，その変化が速い場合はブラウン管オシロスコープ（内部抵抗： $500\text{K}\Omega$ ，電位軸は  $100\text{mV}$  が  $2\text{cm}$ ，時間軸は  $0.9\sim 23\times 10^3\text{サイクル}/\text{sec}$  まで測定可能）を使用し測定した。自記電位差計による測定の場合、測定電位が  $100\text{mV}$  以上のときは、被験電池の逆方向に電位差計を接続し、適当な電位を逆方向に被験電池に加えることにより、測定電位を  $100\text{mV}$  以下に保って測定を行なった。

以上の方法を採用することにより、極めて再現性よく、充放電時の電位変化、電位変化の過渡現象を追跡することができた。

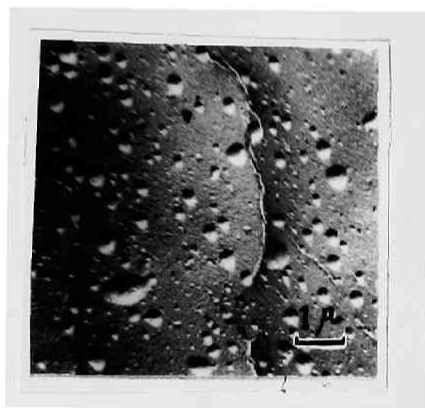
### 3. 電池活物質の充放電時における変化の観察

充放電反応の進行とともに、電池活物質がどのように変化していくかを観察することは、また充放電機構を解明するための補助手段として重要である。とくに、電極面の微細構造の変化を追跡するためには電子顕微鏡を使用して、その変化を観察することができればもっとも好ましい。電子顕微鏡によつて、物質の変化過程を追跡する方法はすでに岡田・鈞<sup>15)</sup>によつて、特定箇所鏡検法なる方法が報告されている。しかし、この方法は、レプリカ操作によつて鏡検すべき面が破損されないということを前提とした方法であり、本研究で取り扱う電池活物質のように、電極表面が緻密でなく、活物質粒子同志の密着性の悪いものに、この方法を適用した場合は、レプリカ操作によつて、電極表面が著しく破損され、忠実度、再現性が乏しくなる欠点をもつ。従つて、本研究ではこの方法を断念し、同一条件で多くの試料を作製し、これらの試料をそれぞれ各充放電段階まで充放電し、各状態のものに対して別個にその表面を観察し、数多くの観察結果より、表面状態の変化を追跡する方法を採用した。また、一つの状態に対しても、電極面の各場所より、数多くの写真を撮

り、それらの写真を、全体的に眺めて解析を行なった。

具体的な試料の作製方法を第2章で述べられているカセイカリ溶液中でのカドミウム電極の放電機構の解析を行なった場合に採用した方法を例にとつて説明してみたい。

一度に数多くの試料を作製する必要上、メツキ基板が一枚では不便である。そこで、メツキ基板として白金を使用するのを断念し、ニッケル板を使用した\*<sup>1</sup>。基板の差による試料差を極力避けるため、羽布研磨したニッケル板を700℃で30min 水素気中で焼きなまし。一夜徐冷後、2×1.5cmの大きさに切断し、これをニッケル塩を溶解させたリン酸中で電解研磨し、十分洗滌したものを、メツキの基板として使用した。ニッケル基板の表面状態は、写真1・2に示すようなものであつた。このようにして作製したニッケル基板の両面に、第2章、第2節で述べるような種々な条件でカドミウムメツキを行ない、さらに、その表面をカセイカリおよび硝酸カリを含む電解液中で陽極的に一部酸化し\*<sup>2</sup>、さらに、これをカセイカリ溶液中で還元し出発電極とした。



さらに、この種電極の充放電反応による変化を追跡するに際しての困難な点は、自己放電の現象である。すなわち、電子顕微鏡で試料を観察するまでに、試料が変化したのでは、何の観察を行なっているのかわからなくなる。

写真1・2 カドミウム電極作製時の基板に使用したニッケル基板表面の電子顕微鏡写真

- \* 1. 銀・過酸化銀系電極の充放電機構を解析する場合には、カドミウム電極とは異なり、白金と銀との間の親密性が弱く、充放電試験後容易に白金より銀メツキ面が剥離できる。従つて、素地金属には、この場合にはすべて白金板を使用した。
- \* 2. ニッケル板にカドミウムメツキを施したものでは、有効表面が小さいため、容量が小さく、再現性が乏しくなる欠点がある。そのために、厚メツキ後、カセイカリ、硝酸カリ混合溶液中で陽極酸化し、活性化する方法を採用した。この方法の適用により、容量が著しく大となり、また、再現性も著しく改善した。

P. Hersch<sup>16)</sup>によると、カドミウム電極の自己放電は、酸素ふん囲気中で著しく大となる。すなわち図1・6に示したような機構で、自己放電が促進されるわけである。これらのうち、BおよびCの原因をなくするためには、試料作製に際して、酸素ふん囲気中より、試料を遮断してやる必要がある。そのため、充放電実験は図1・1のような電解槽を使用して窒

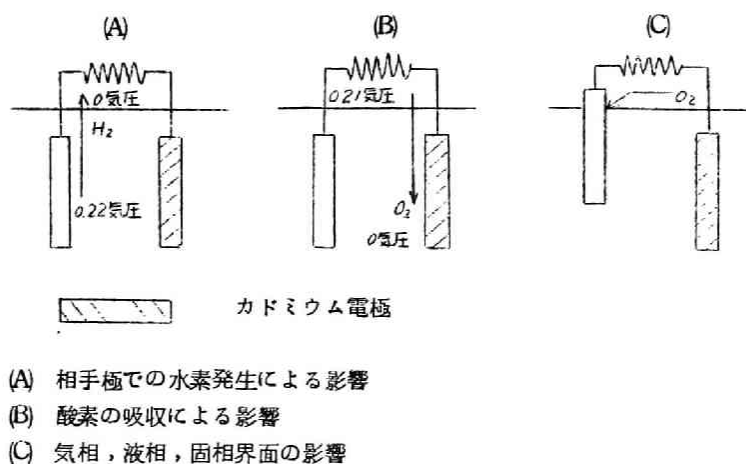


図1・6 カドミウム電極の自己放電機構

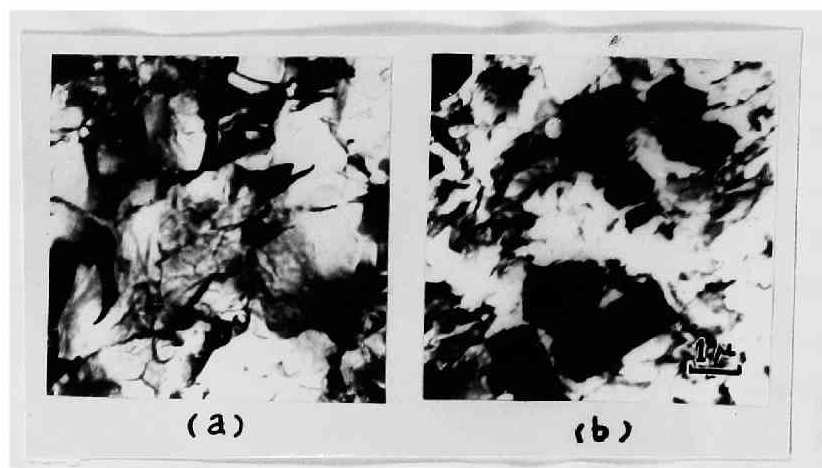
素ふん囲気中で行なつた。試料電極の、電極電位を測定しながら、目的の状態まで充放電を行ない、その後直ちに電極をとりだし、窒素ふん囲気中で、窒素を飽和した蒸留水で短時間洗滌し、その後エタノールで洗滌、乾燥後直ちに15%ポリスチレンを含むベンゼン溶液中に浸せきした。その後、電極をとりだし、窒素ふん囲気中で乾燥した<sup>\*3)</sup>。乾燥後、電極よりポリスチレン被膜を剝離し、これをレプリカ膜として使用した。このようにして作製したポリスチレン被膜は、他の合成樹脂被膜より忠実度がよかつた。

電池活物質の場合は、他のメツキ面にくらべて、表面粒子間の密着力が弱く、そのため、

\* 3. 電位遮断後、ポリスチレンで電極を被覆するまでの操作は5 min 以内で行なつた。ポリスチレンで電極を覆ってしまう迄のすべての期間を窒素ふん囲気中で処理すれば、自己放電を防ぐ点よりはよいが、この場合には操作に長時間を要し、第2章第3節に述べているように、放電生成物であるCd(OH)<sub>2</sub>粒子の凝集が起る。従つて、僅かの自己放電による表面状態の変化を少々犠牲にしても、本研究で採用した方法の方が好ましい。たゞ、空气中に約30 min 湿润した状態で電極を放置すると自己放電が促進し、結晶が発達することが電子顕微鏡観察の結果確認された。



電極より剝離したレプリカ膜の膜面には、大量の活物質が附着してくる。すなわち、写真 1・3 (b) に示すように、活物質 ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$  および  $\text{Cd}$ ) の外形しかわからない。しかも、この写真に示された  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  粒子自体も、空気中での放置および電子線照射により変形している可能性がある。それ故、この膜面に附着した粒子をとりぞかなければ



- (a) レプリカ面に附着した粒子を除去して後撮影  
(b) レプリカ面に附着した粒子を除去しないで撮影

写真 1・3  $0.17 \text{ mA/dm}^2$  で放電終了後の電極表面の電子顕微鏡写真 ( $25^\circ\text{C}$ , 4.4 規定カセイカリ溶液 ( $\text{CdO}$  で飽和) 中で放電を行なう。電極作製条件は第 2 章第 3 節脚注 3 (29 頁) と同一である。)

ばならない。膜面より、この粒子を溶解し去るには、 $80^\circ\text{C}$ 、40% 硝酸中に 30 min レプリカ膜を浸せきする必要がある。ところが、この操作を行なうと、レプリカ膜にしわが入り、正しい写真は得られない。そこで図 1・7(a) のような操作により、物理的に附着粒子を剝離する方法を採用した。すなわち、粒子に附着しているレプリカ膜の膜面にポリビニルアルコール溶液を流し、乾燥後、このポリビニルアルコール被膜を剝離する操作を 5 回以上繰り返すと大部分の附着粒子が除去できた。この操作の途中、数回、電極面を稀硝酸 (10% 以下の硝酸) で洗滌してやるとさらに鮮明な写真が得られることがわかった。このようにして、粒子の附着していないポリスチレン被膜を作製し、その後は、ポリスチレン・クロム二段レプリカ法 (クロム蒸着、クロムシャドーイング) を採用して、電子顕

微鏡用レプリカ膜を作製した\*4。

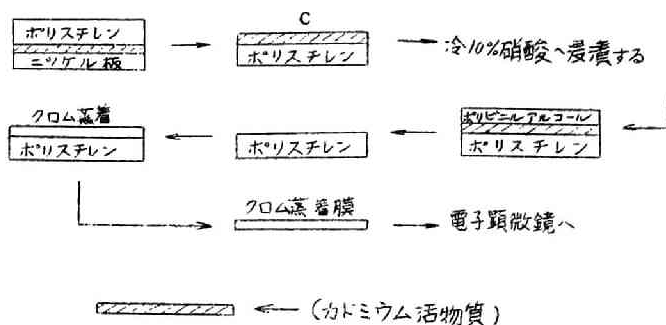
電極表面だけでなく、同時に電極の内部まで電子顕微鏡で観察することができれば、研究をすすめていくのに都合がよい。銀・過酸化銀系電極は白金板の上に銀メッキを行ない、この表面をカセイカリ・硝酸カリ混合溶液中で陽極酸化して作製した。この電極を、特定の段階迄充放電し、その状態での活物質の裏面を見る方法を考案した。図1・7(b)に示したような方法を採用することにより、目的を達成することができた。すなわち、充電生成物である銀の酸化物は水銀とアマルガムをつくらないが、素地金属上にある銀面および放電生成物である銀は水銀とアマルガムをつくるので、電極裏面より水銀を流してやると銀のみが溶解除去される。従つて、最後に銀酸化物の粒子のみが残り、これら粒子の裏面が観察できるわけである。ただし、これら操作はすべて窒素ふん囲気中でやらねばならない。さもないと、銀が酸化され、忠実な状態が観察できないおそれがあるからである。

充放電時において電極面上にはどのような化合物が存在するかを調べるには、電極表面のX線回折を行なえばよい。しかし、この場合もX線回折をやっている間に試料が変化するようでは困る。そこで、本研究では電子顕微鏡で観察するための試料と同一条件で充放電試験を行なつた後、レプリカ膜作製時と同様な操作によつてエタノール洗滌まで行ない、その電極を5%のポリスチレンを含むベンゼン溶液中に浸せきし、うすいポリスチレン被膜を電極面上に作製した電極を保持わくに固定し、X線回折を行なつた。この電極では表面にうすいポリスチレン被膜があるため、外気より遮断され、試料変化が少ない。また、ポリスチレン被膜は大変うすく、X線は十分に透過するので、測定結果に与える影響は少なかった。

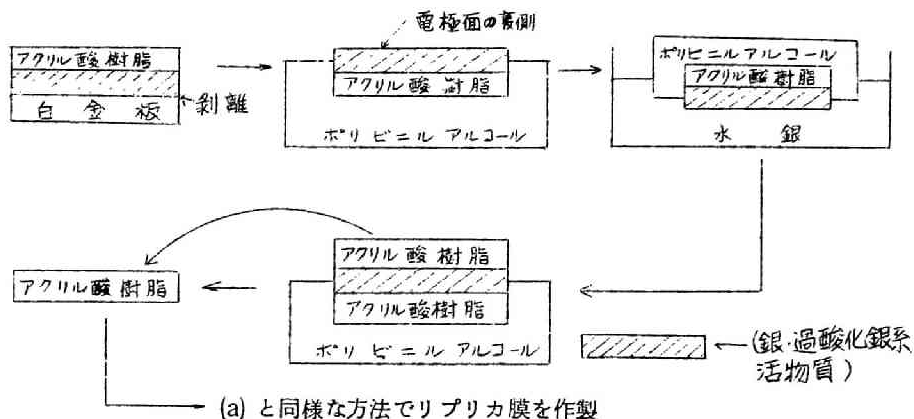
X線回折では、電極表面に存在する微量の生成物を確認することはできない。そのためには、電子線回折を採用することが望まれる。電極の表面を電子顕微鏡で眺めながら、どの位置にどのような化合物があるかを確認し、また、その化合物は電子線照射によつて安定かどうかを観察する必要がある。そこで、本研究では、図1・7(a)のcの状態のレプリカ膜を使用し、このレプリカ膜に附着している粒子の電子線回折を行なう方法を採用した。すなわち、cの状態のレプリカ膜にクロム蒸着（後の操作に困難をきたさない程度に、できるだけうすく蒸着した。）を行ない、これをベンゼンに溶解し、残つたクロム薄膜の電

---

\*4 銀・過酸化銀系電極では、アクリル酸樹脂・カーボン二段レプリカ法（ただし、シャドウイングはクロムを使用）を採用した。



(a) カドミウム電極表面観察のためのレプリカ膜作製法



(b) 銀・過酸化銀系電極裏面観察のためのレプリカ膜作製法

図 1・7 電子顕微鏡観察のためのレプリカ膜作製法

子線回折を行なった。このような状態では蒸着クロムは非結晶質で電子線回折像を示さなかった。予備実験の結果、カドミウム電極の場合はその生成物は電子線によって変化しないが、銀・過酸化銀系電極、酸化第二水銀電極では活物質は電子線によって変化し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}$  へと  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}$  へとまた  $\text{HgO}$  は  $\text{Hg}$  へと変化していくことが確認された。従って、本研究に含まれる各種の電極のうち、カドミウム電極の場合に対してのみ電子線回折を適用することができた。

## 第4節 結 言

本章においては、性能のよい電池を製作するためには、まず第1に、その電池に使用される正負両極活物質の充放電機構を追跡し、これをもとにして、電池活物質の改良、また、よりよい電池活物質を探索していくべきであることを力説した。しかし、電池活物質の充放電機構は現在までのところ十分に認識されているとは云い難い。従つて、本研究では、電池活物質の反応機構を追跡する一般的な方法を探索し、これに基いて、最近胸光をあげつゝある二三の電池活物質の充放電機構を追跡した。

電池活物質の充放電反応は、本研究で行なわれた場合をも含めて、次の二つに大別される。

- 1) 固相反応のみで電極反応が行なわれる場合
- 2) 充放電反応の途中に、中間生成物の生成反応を伴う場合

これらの反応を抵抗少なく行なわせるためには、電池活物質は充放電時において電子伝導体であると同時に電解伝導体でなくてはならない。すなわち、充放電反応は固相中でのイオンの伝導によつて進行していくわけで、普通の意味での固相反応とは著しく異なっている。この種固相反応は水溶液電解の場合と比べて、反応を行なう場所が固体中か水溶液中かの違いはあるが、イオン反応であるという点において、何ら変るところはない。従つて、水溶液の電解反応を研究する場合と同じ考え方、同じ手段を適用できるわけで、本章ではさらに、このような観点に基いて、研究方法を考案し、その研究方法について概説した。電池活物質の充放電機構を追跡するうえにさらに便利な点は、水溶液電解の場合とは異なり、反応する場所が固相内である点である。従つて、固相中での変化が、顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、X線回折、電子線回折および化学分析などの手段により、直接観察することが可能である。しかし、これらの方法にも十分な忠実度と再現性を得るという点で実験技術上多くの困難な点が存在する。本章では、種々の難点を指摘し、これに基いて、忠実度再現性のよい測定法を考案し、この方法についても述べた。これらの方法を適用して、実際、各種の電池活物質の充放電反応を解析し、第2章以下において示されているように、良好な結果を得ることができた。

文 献

- 1) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 電気化学ゼミナー講演集, 3, 50 (1958)
- 2) U. B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc., 94, 42 (1948)
- 3) T. P. Dirkse, J. Electrochem. Soc., 106, 920 (1959)
- 4) G. W. D. Briggs, E. Jones and W. F. K. Wynne-Jones,  
Trans. Farad. Soc., 51, 1433 (1955)  
E. Jones and W. F. K. Wynne-Jones, *ibid.*, 52, 1260  
(1956)  
G. W. D. Briggs and W. F. K. Wynne-Jones, *ibid.*, 52,  
1272, (1956)  
W. Feitknecht, Z. Anorg. Chem., 283, 88 (1956)
- 5) 吉沢四郎, W. C. Vosburgh, J. Electrochem. Soc., 104,  
399 (1957)
- 6) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和35年10月合同討論会一次電池分科会(東京)にて  
発表, 電化投稿中
- 7) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和36年4月CITCE(国際電気化学大会)12回大会  
(ベルギー・ブラッセル)にて発表, Electrochimica Acta,  
5, 240 (1961)
- 8) 碓真一, 吉沢四郎, 電化, 28, 596 (1960)
- 9) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和35年10月  
アメリカ合衆国電気化学学会大会(テキサス州・ヒューストン)にて発表,  
Extended Abstracts of Battery Division of Electro-  
chem. Soc. (Houston Meeting) 88 (1960年10月)
- 10) 細野富造, 松井正好, 電化投稿中
- 11) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 松井正好, 電化, 28, 10 (1960)
- 12) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 電化, 28, 53 (1960)
- 13) 岡田辰三, 吉沢四郎, 日根文男, 竹原善一郎, 電化, 26, 165, 211 (1958)
- 14) 三宅義造, 大阪工業試験所季報, 3, 127 (1952)
- 15) 岡田辰三, 鉤三郎, J. Electrochem. Soc., 102, 580 (1955)
- 16) P. Hersch, Trans. Farad. Soc., 51, 1442 (1955)

## 第2章 カドミウム電極放電時の現象<sup>1),2),3),4)</sup>

### 第1節 緒 言<sup>1)</sup>

アルカリ蓄電池には負極活物質として鉄を使用するニッケル・鉄式アルカリ蓄電池と負極活物質としてカドミウムを使用するニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池が知られているが、いずれもその歴史は古く、前者は1900年Edisonにより、後者は1899年Jungnerによりそれぞれ発見されている。この電池は電解液がアルカリ性であるため、容器に鋼あるいはニッケルメッキした鋼を用いることができ、また、電気化学的にも粗い取り扱いに堪え、急放電、過充電、放電状態での放置による損傷が少ない長所をもっている。とくに、負極活物質としてカドミウムを用いたものでは鉄を用いたものに比べて自己放電が少なく、また活物質自体が放電時に不働態化する現象も少ない。アルカリ蓄電池はこのような長所をもつ反面、端子電圧が低く、活物質中でのオーム抵抗が高いため、大電流での放電特性や低温特性が悪くなる欠点をもっている。そのため、活物質自体の価格が高いことと相まって、鉛蓄電池に比べてその用途はごく僅かの限られたものであつた。ところが、第二次大戦後、この電池の欠点であるオーム抵抗の高い点を構造的に除去する目的で、焼結式アルカリ蓄電池が研究され、活物質と電極基板との間の接触抵抗を著しく低下させることが可能となつたため、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池はにわかに脚光をあびることとなつた。すなわち、この発明によりアルカリ蓄電池の最大の欠点とされていた大電流での放電特性、温度特性が著しく改善され、また、活物質の利用率も増大するようになった。さらに、数年前より、カドミウム電極が充電時に過酸化ニッケル陽極で発生する酸素ガスを完全に吸収する現象を利用して、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池を完全密閉型蓄電池として使用しようとするものが試みられるようになった。近年、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池がこのように脚光をあびるにおよび、その電池を更により優秀なものにしようとする要望が一段と高まつて来た。

この電池の性能は負極活物質であるカドミウムによつても非常に支配される。とくに、カドミウム電極は放電時不働態化し、また、充放電を繰り返すとその充放電生成物が凝集

する欠点をもつため、利用率の低下、充放電時の過電圧の上昇の原因となる。また、焼結極板の利用で、活物質と電極基板との間の接触抵抗および活物質相互の間の接触抵抗が減少しても、充放電時の化学分極および自己放電は減少しない。従つて、優秀な性能をもつカドミウム活物質を作製するためには、カドミウム電極の充放電機構を解明し、これに基づいて上記欠点をなくするよう対策を立てねばならない。

上記のように、最近、重要な活物質として各方面より関心が寄せられるようになったカドミウム活物質も、その電極の充放電機構を詳細に追求しようとする試みは数年前より、やつと内外の研究者により取りあげられるようになったに過ぎない。従つて、カドミウム電極の充放電機構に関しては、種々の意見が提出されているが、それも定性的な説明に過ぎず、いまだ統一した見解はない状態である。例えば、その放電機構を例にとつてみても、次に示すように多くの見解が提出されている。P. E. Lake, E. J. Casey<sup>5), 6)</sup> および K. Huber<sup>7), 8)</sup> は放電時の中間生成物として  $\text{CdO}$  を考え、これの溶解、再析出によつて最終的に結晶性の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が生成するという説を出している。また、細野、松井<sup>9), 10)</sup> も同様な説を提出しているが、この場合は中間生成物として活性な  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の結晶構造をもつ半導体的なものを仮定している。一方、S. Uno-Falk<sup>11)</sup>, R. W. Ohse<sup>12)</sup> などはカドミウム電極の放電により、中間生成物の生成を経ないで直接  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が生成するという説を出している。また、G. T. Croft<sup>13)</sup> も同様な説を出し、分極の原因は放電により生成する  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  中でのイオンの拡散抵抗によるものであると述べている。さらに、S. Winkler<sup>14)</sup> は放電による極板の重量変化より、放電生成物は  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  でなく  $\text{CdO}$  であるという説を提出している。このように種々の見解が提出されているが、いずれも、定性的であるか、あるいは仮定が多く、説明に一貫性を欠き、はたしていずれが正しいのか判断に困る状態である。そこで、著者はこのような複雑な反応を詳細に認識する目的で、カドミウムの放電機構の追跡を行なつた。

## 第2節 実験方法<sup>2)</sup>

カドミウム電極の放電機構の解析は、放電時における電極活物質の表面状態の変化を電子顕微鏡観察、X線回折、電子線回折によつて調べ、それと同時に、放電時の電位変化、過渡現象、放電後開路にした場合の電位変化、放電電流と過電圧の関係などを自記電位差

計およびブラウン管オシロスコープで追跡し、それらの結果を考察することにより行なつた。

再現性のある結果を得るために、第1章、第3節(10頁)で述べたように、カドミウム電極はメッキ法によつて作製した。矩形白金板( $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$ )の片面に図2・1に示した電解槽を使用し酸化カドミウム<sup>\*1</sup>( $31 \text{ g/l}$ )およびシアン化カリ( $135 \text{ g/l}$ )を含む $30^\circ\text{C}$ の溶液中で $100 \text{ mA}$ の定電流で $20 \text{ min}$ カドミウムメッキを行なつた。

それから、この電極を図2・1に示した電解槽を使用し、1規定カセイカリおよび1規定硝酸カリを含む $30^\circ\text{C}$ の溶液中で $50 \text{ mA}$ の定電流で $90 \text{ sec}$ 陽極的に酸化し、電極面にうすい $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の被膜を作製した。この電極をさらに図2・1に示した電解槽を使用し、 $\text{CdO}$ で飽和した4.5規定カセイカリ溶液中で $30^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ mA}$ の定電流で $40 \text{ min}$ 陰極的に還元した。このようにして作製した電極を出発電極として使用し、各種の放電実験を行なつた。この電極の再現性は極めて良好であつた。

図2・1のような電解槽を使用し、各種濃度のカセイカリ溶液中<sup>\*2</sup>で、その中に $\text{CdO}$ を飽和させた場合、 $\text{CdO}$ を含まない場合についてカドミウム電極の放電実験を行なつた。

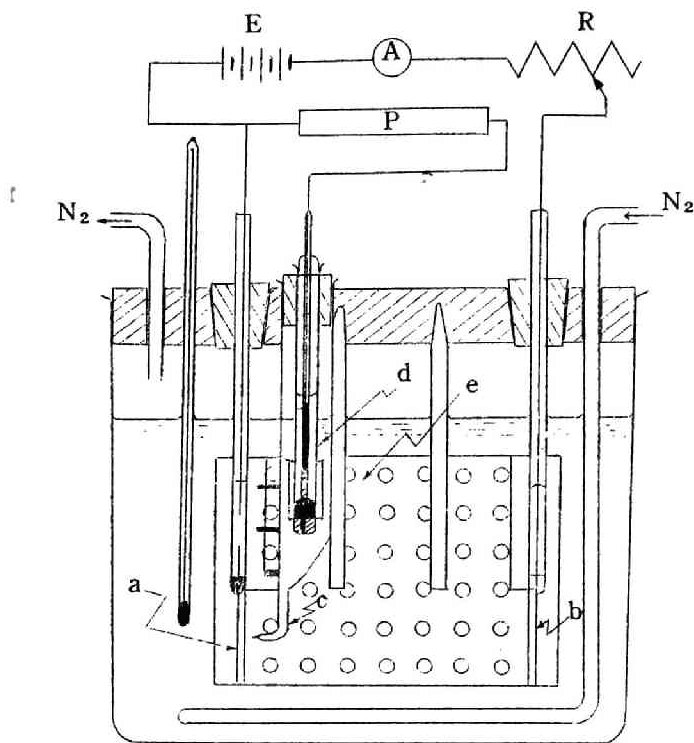
アクリル酸樹脂で、図2・1のような角型電解槽を作製し、電解中、電極面での電流分布およびルギン毛管と電極面との間隔( $=2 \text{ mm}$ )ができるだけ均一になるよう留意した。また、槽内での温度分布、濃度分布をできるだけ均一にするために、角型電解槽の側壁および底部に沢山の孔をあけ、角型電解槽自体は、ガラス槽中に固定した。さらにこのガラス槽は恒温槽( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下の変動しか示さない)中に備えつけた。また、外気と電解液とを遮断するために使用したゴム栓は、いずれも塩化ビニル樹脂およびアクリル酸樹脂で被覆し、電解液中にゴムが溶出しないように留意した。電極裏面も、同様な被覆を行ない、十分に絶縁を施した。とくに、充放電を行なう場合には、電解中、絶えず外部より $400 \sim 450^\circ\text{C}$ の銅網上を通して酸素を除去した窒素を通気し、自己放電の防止およびかくはんを行なつた。電位は図2・1に示したように、ルギン毛管を使用し、自記電位差計あるいはブラウン管オシロスコープにより測定した。照合電極は自記電位差

---

\*1 酸化カドミウムは99.9%カドミウム金属より作製した。カドミウム金属の純度はポーログラフで分析した結果、銅、鉛、錫およびヒ素は0.02%以下、鉄、ニッケル亜鉛は0.01%以下であつた。また、メッキ液はシアンカリの分解をさけるため冷暗所に密閉して保存した。

\*2 水酸化バリウムを加え、炭酸イオンを炭酸バリウムとして除去した後使用した。





- a : 試料電極  
 b : 相手極 (白金電極)  
 c : ルギン毛管  
 d : 焼結式アルカリ蓄電池カドミウム陰極または  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$  照合電極  
 e : 角型電解槽  
 A : 電 流 計  
 E : 鉛蓄電池  
 P : ブラウン管オツシロスコープまたは自記電位差計  
 R : 抵 抗

図 2-1 カドミウム電極の充放電試験に使用した電解槽の模型図 \*

\* カドミウムメツキおよびカセイカリ・硝酸カリ溶液中で陽極酸化を行なう場合には窒素かくはんは行なわず、またルギン毛管を取りはずした。

計での測定に対しては  $\text{Hg}/\text{HgO}$ /放電実験に使用したカセイカリ溶液と同濃度のカセイカリ溶液電極を使用し、ブラウン管オシロスコープでの測定に対しては焼結式アルカリ蓄電池のカドミウム陰極を使用した。液間起電力およびルギン毛管と電極表面との間のオーム抵抗による電位降下は計算によつて実測値の補正を行なつた。

放電時における、電極表面の変化を観察するための電子顕微鏡観察用のレプリカ膜、X線回折用の試料および電子線回折用の試料は第1章第3節(18頁)で述べた方法によつて作製した。いずれの場合も粗地金属は白金板の代りにニッケル板を使用した。

電解液中に溶解するカドミウム錯イオンの濃度はポーラログラフ法によつて定量した。

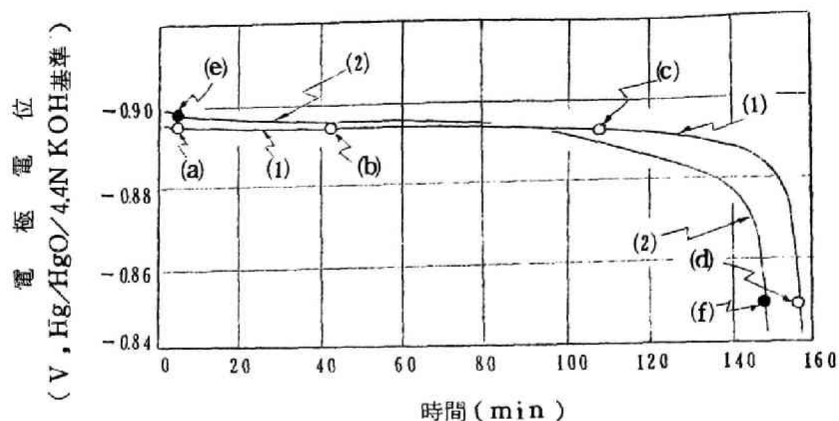
### 第3節 各種放電条件による、カドミウム電極表面の 微細構造の変化

#### 1. 定電流放電時のカドミウム電極の表面状態の変化<sup>1)</sup>

酸化カドミウムで飽和した4.5規定カセイカリ溶液中でカドミウム電極<sup>\*3</sup>を定電流で放電すると図2・2のような電位変化を示し、その表面は電子顕微鏡による観察の結果写真2・1のように変化する。また、放電の各段階における電極表面をX線回折によつて観察した結果は後に示す図2・3(35頁)のようにCdと $\text{Cd}(\text{OH})_2$ のみしか確認されず、他の生成物は確認されなかつた。また、図2・3(b)、(c)および(d)を比較してみると、放電の進行につれて、Cdの回折線が弱くなり、それに代つて $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の回折線が強く現われてくる結果を示している。とくに、<sup>15)</sup>細野、松井も指摘しているように、放電初期においては $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の(001)回折線は非常に拡散したものであるが、放電が進行するにつれて、この線は段々と尖鋭になる結果を示すようになる。すなわち、X線回折の結果は

---

\*3 この場合の実験においてのみ、電極の作製条件が第2章第2節で述べた条件と異なる。すなわち、電極面積は $6\text{cm}^2$ 、電極の作製は次のようにして行なつた。酸化カドミウム(32g/l)、シアンカリ(72g/l)を含む25°Cの溶液中で電流50mAで20minカドミウムメッキを行ない、その後、硝酸カリ(2規定)、カセイカリ(2規定)を含む5°Cの溶液中で電流300mAで30sec陽極酸化を行なう。さらに、その後酸化カドミウムで飽和したカセイカリ(4.5規定)溶液中で25°C、電流1mAで80min陰極還元を行なう。



- (1) 試料電極の1mA放電曲線  
 (2) (d)電極を1mAで160min充電した後1mAで再放電した場合の放電曲線

図2-2 カドミウム電極の定電流放電時の時間と電位の関係

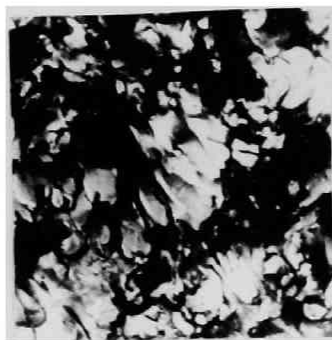
Cd は放電によつて、最終的に  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に変化するという事実しか示さない。

写真2.1を眺めてみると、(a)、(b)、(c)および(d)に示されているように、放電の進行とともに、最初Cd面であつた電極表面に、六方晶系の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  粒子が析出し、段々とその粒子の大きさ、数および結晶化の程度が増大していくことがわかる。このようにして、放電の進行につれて生成した  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の粒子は、放電末期には約  $2\mu$  の大きさの六方晶系の粒子にまで成長する。充放電を繰り返すことにより、放電によつて生成する  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  粒子の大きさは例えば写真2.1(d)と(f)に示されているように段々と大きくなっていく。これは、充放電の繰り返しのにより、段々と結晶の発達容易になることを示している。この現象は、写真2.1(e)に示されているように、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  は充電によつて微細に崩壊し、Cdに変化するがその反応は不均一反応であり、充電終期においても未反応の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  を残し、これが放電により生成する  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の核となるため、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の成長が容易になつたものと思われる。

写真2.2にカドミウム電極を放電した後、電極を長時間酸化カドミウムを溶解したカセイカリ溶液中に放置した場合、その表面がどのように変化するかを示した。放電直後(写真2.2



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



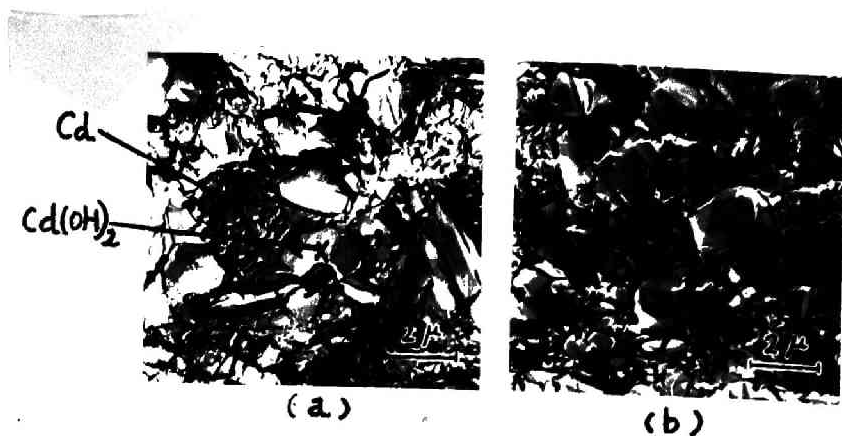
(f)

(a), (b), (c), (d), (e) および (f) は図 2・2 に示した各段階に対するカドミウム電極表面の中心部を示す。

#### 写真 2・1 定電流放電時のカドミウム電極表面の変化

(a) のものに比べて、電解液中に 10 hr 放置したものでは  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の六方晶系の結晶が著しく成長していることを示している。放電終了後の電極は、黒色であるが、この種の熟成によつて、著しく結晶が成長し、だんだんと灰白色に変色する。すなわち、電解液中に放置してからのカドミウム錯イオンあるいは電極面に存在する  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が、中心として成長していくことがわかる。

これら 6 枚の写真をそれぞれ充放電終了後の表面状態を示してある。これらの写真を眺めると、充電終了後においても、未反応の  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が表面に残っており、また、放電終了時においても、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の結晶が全然発達していない場所が存在することがわかる。この種の反応は、不均一反応であり、充放電反応は、ある特定の場所を中



- (a) カドミウム電極を酸化カドミウムで飽和した30℃、4.5規定カセイカリ溶液中で0.5mAで放電した場合の放電終了直後の電極表面  
 (b) (a)電極を放電に使用したと同じ電解液中に10hr浸漬した後の電極表面

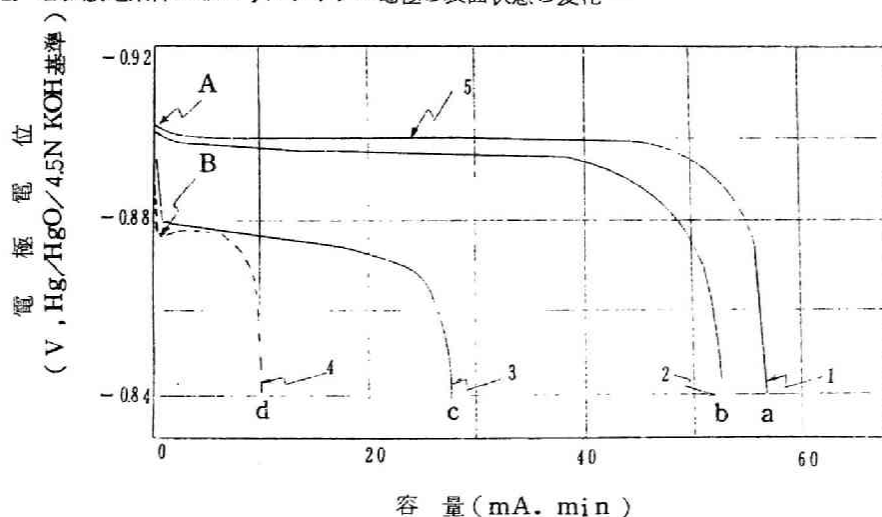
写真 2・2 カドミウム電極をカセイカリ電解液中に放置した場合の表面状態の変化

心にして行なわれることを示す。すなわち、充放電による $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の崩壊および成長は、その反応がもつとも容易に行なわれる場所で起り、電極表面は一様に反応に関与しない。そのために、充放電反応の電位—時間線図の各段階では写真に示されたような状態の部分が単に多いというに過ぎない。すなわち、充放電の初期の段階でも、充放電終了時に示されているような状態の場所も、わずかではあるがすでに存在する。このように、充放電反応を受けやすい場所と、受け難い場所の存在は、電極内に局部アノード、局部カソードをつくる原因となり、自己放電の原因となる。

これらの事実はカドミウム電極の放電反応においては、 $\text{Cd}$ は放電によつて $\text{Cd}$ とは別の相に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を生成する。しかも、この $\text{Cd}(\text{OH})_2$ はカセイカリ溶液中での熟成によつて成長し、また、ある特定の場所を中心として発達していくことがわかった。すなわち、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の結晶核を中心として、液相からのカドミウム錯イオンよりの析出反応によつて $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が発達していくことは、以上の事実より十分予想される。しかも写真 2・1および 2・2に示された状態はカドミウム電極放電時の分極時の状態を忠実に示しているのではなく、開路にし、表面が安定化した後の状態の表面構造の変化を示してい

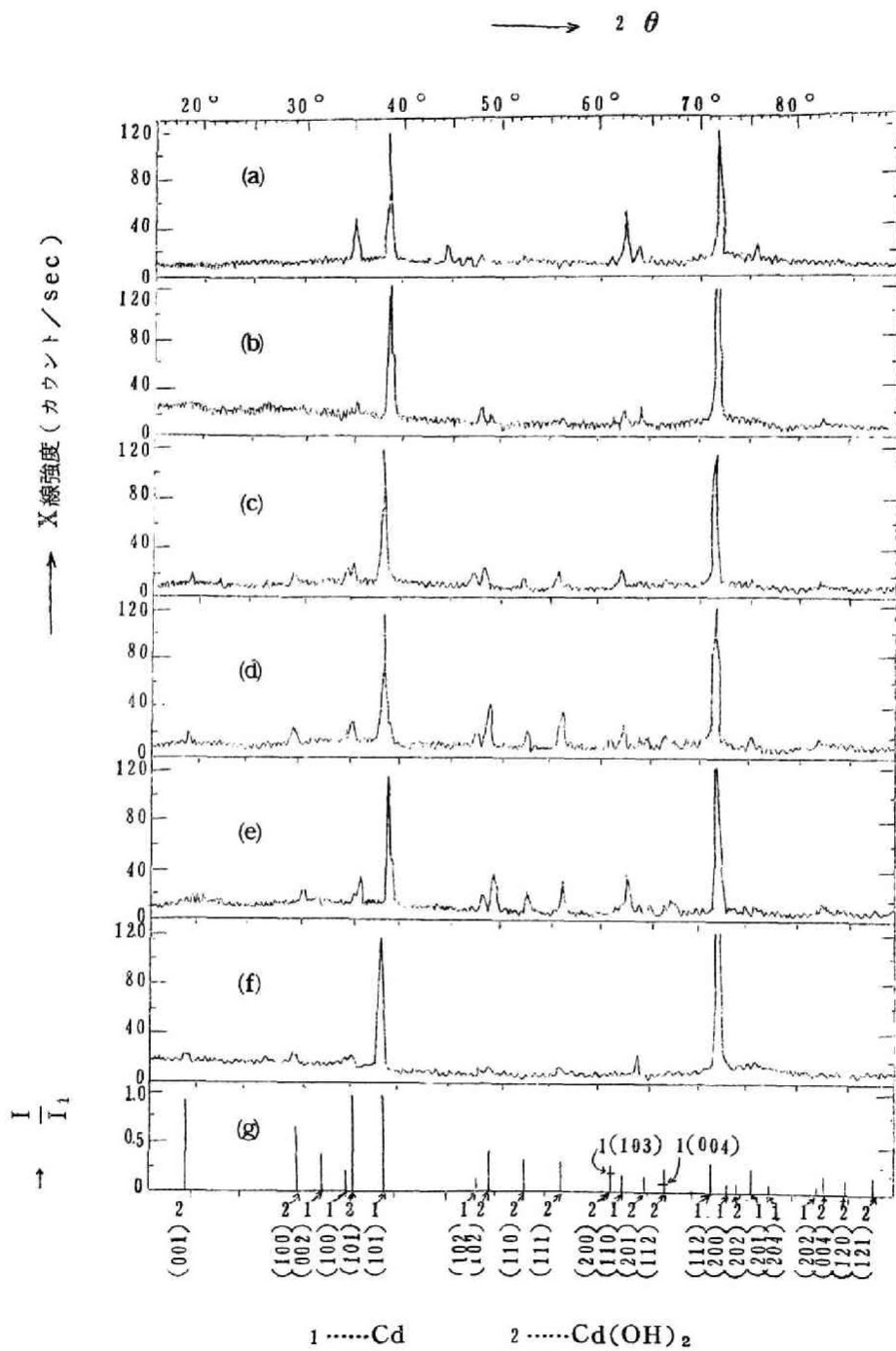
る。これらの事実を併せ考えると、カドミウム活物質は放電においては、不安定な何らかの中間生成物を生成し、さらに、この中間生成物が、溶解、析出または再配列することにより、Cd とは別の相に、安定な  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  結晶が生成していくものと思われる。このようにして、生成した安定な  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  が電極全面を覆つてしまうと、放電反応の反応抵抗が著しく増大し、そのために放電が終了するのではないかと思われる。また、写真 2-1 (a) ~ (e) をながめると、放電初期においては、電極表面に十分発達していない  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  または結晶粒中に割れ目が観察される。この割れ目の部分に、中間生成物が蓄積し、さらに、この部分で蓄積した中間生成物の溶解が行なわれているのではないかと思われる。また、この部分での電気伝導は、何らかの半導体的な機構によつて行なわれているものと予想できる。

## 2. 各種放電条件による、カドミウム電極の表面状態の変化<sup>2)</sup>



- (a) A電極(カドミウムメッキにより作製した電極を才2章才3節で示した条件で陽極酸化、陰極還元を繰り返して作製した電極)を0.5mAで定電流放電を行なう
- (b) A電極を1.0mAで定電流放電を行なう
- (c) A電極を10.0mAで定電流放電を行なう
- (d) B電極(カドミウムメッキのみにより作製したカドミウム電極)を10.0mAで定電流放電を行なう

図2-2 各種放電条件によるカドミウム電極放電時の容量と電極電位との関係(30℃, 4.5規定カセイカリ溶液( $\text{CdO}$ で飽和)を電解液として使用)



- (a) 図 2-2 (A) 電極表面の X 線回折像
- (b) 図 2-2 (B) 電極表面の X 線回折像
- (c) 図 2-2 No. 5 の状態における電極表面の X 線回折像
- (d) 図 2-2 No. 1 の状態における電極表面の X 線回折像
- (e) 図 2-2 No. 3 の状態における電極表面の X 線回折像
- (f) CdO を含まない 30 °C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 0.5 mA で 40 min 放電後の電極表面の X 線回折像
- (g) Hanawalt<sup>19)</sup> によつて示された Cd および Cd(OH)<sub>2</sub> の X 線回折像 (Cu-K $\alpha$  線に対する 2 $\theta$  および Mo-K $\alpha$  線に対する相対強度 (I/I<sub>1</sub>)) を示す。

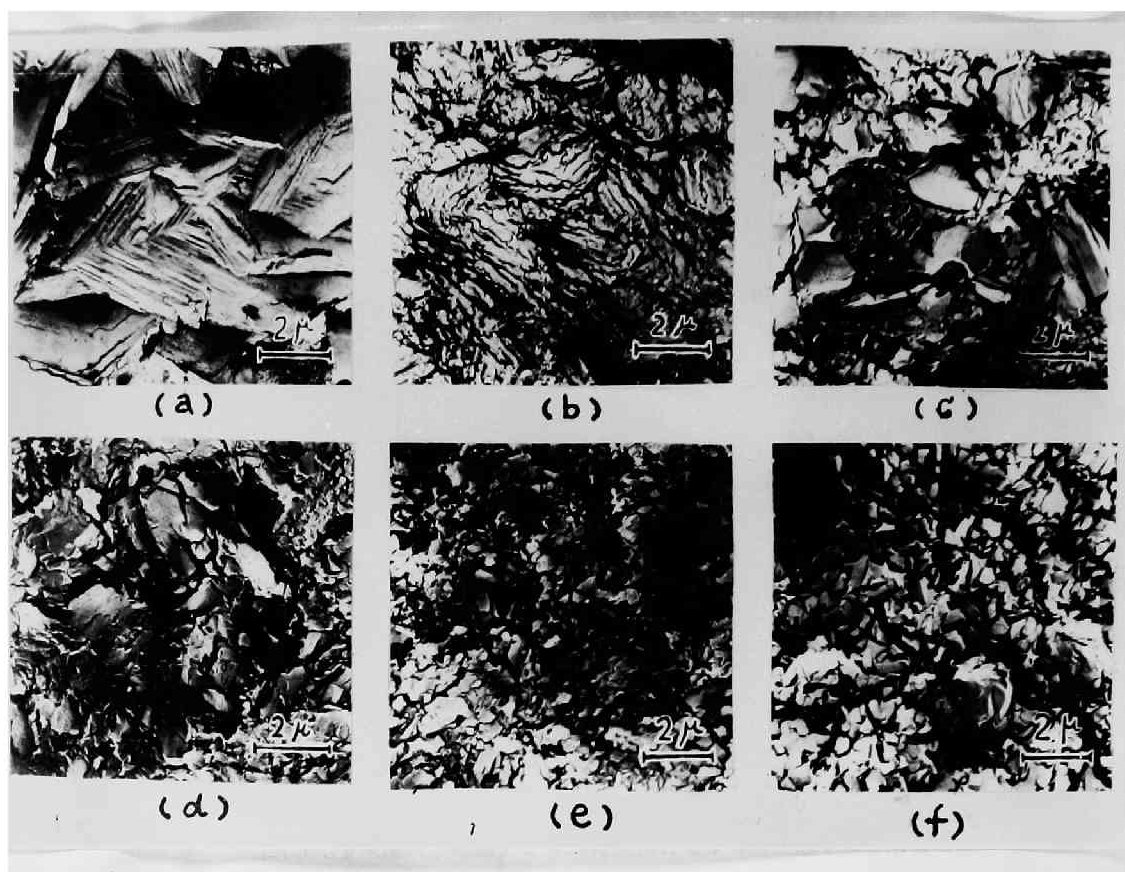
図 2-3 カドミウム電極の各種放電条件に対する X 線回折像

( 分散スリット：2 $\text{mm}$ ，検出スリット：0.2 $\text{mm}$ ，電圧：34.5 kV，  
電流：15 mA，対陰極：銅，フィルター：ニッケル，  
時常数：2 sec，GM 管走査速度：1 度/mim )

図 2-2 に各種放電条件による，定電流放電時のカドミウム電極の電位と時間の関係を示した。また，写真 2-3 および図 2-3 に図 2-2 の各放電条件に対する，放電時の電極面の表面状態の変化を電子顕微鏡および X 線回折によつて観察した結果を示した。

同一カドミウム電極（写真 2-3 (b)）を使用して，放電反応を行なう場合，図 2-2 (a)，(b) および (c) 曲線に示したように，放電電流が 0.5 mA，1 mA，10 mA と大になると，その表面状態は写真 2-3 (c)，(d)，(e) のように変化する。0.5 mA のような低電流放電においては，1～2  $\mu$  程度の比較的大きい Cd(OH)<sub>2</sub> 結晶が電極表面に点在しているが，10 mA と放電電流が大になると，0.2～0.5  $\mu$  程度の比較的小さい Cd(OH)<sub>2</sub> 結晶が電極全面を覆い，しかも Cd(OH)<sub>2</sub> の結晶粒の間で電極面の溶解が認められるようになる。すなわち，これは第 3 節 1 で述べた中間生成物の溶解，Cd(OH)<sub>2</sub> の再析出によつて放電が進行するという仮定が正しいとすれば，低電流放電においては，単位放電時間当りの放電生成物の量が少ないため，特定の結晶核を中心として Cd(OH)<sub>2</sub> 結晶が成長し，大きな結晶へと三次元的に成長していく。そのため，長時間の放電によつても有効な Cd 面が常に表面に存在し，この面を通して反応が進行する。そのために，活物質の利用率が著しく向上する。一方，高電流放電においては，単位





- (a) カドミウムメツキ面 (図 2.2 (A) 電極)
- (b) 陽極酸化, 陰極還元を繰り返した後のカドミウム電極面  
(図 2.2 (B) 電極)
- (c) 図 2.2 No. 1 の段階における電極面
- (d) 図 2.2 No. 2 の段階における電極面
- (e) 図 2.2 No. 3 の段階における電極面
- (f) 図 2.2 No. 4 の段階における電極面

写真 2.3 図 2.2 に示した各種放電段階に対する, カドミウム電極表面の変化

放電時間当りの放電生成物の量が著しく多くなるため、特定の核を中心とする結晶の成長が妨げられ、電極面全面に一度に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 結晶が生成する結果となる。そのため、高電流放電の場合は、絶縁体である安定な $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 結晶で、短時間の放電により電極面全体が覆われ、容量が著しく減少する。X線回折の結果は図2・3(d)、(e)に示されているように、いずれもCdと $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の混合X線図のみを示し、中間生成物は確認されなかつた。

見かけの放電電流密度が同一である場合でも、図2・2(c)および(d)に示されているように、放電反応に使用するカドミウム電極の表面状態が異なれば、それに応じて電池の容量は著しく変化する。カドミウムメッキ面では容量は著しく小さいけれども、このメッキ面をカセイカリと硝酸カリの混合溶液中で陽極的に酸化してやると、その程度によって容量が変化し、その操作条件が苛酷である程容量は増大する。図2・3(b)に示すように、陽極酸化の過程を経ると、Cdの回折線は弱く、拡散した状態になつており、これはCdの結晶が微細化したためではないかと思われる。すなわち、陽極酸化の過程により電極表面のCdが微細化し、放電反応を受け易くなると同時に、表面積の増大によつて真の電流密度が低下するため、容量が増大するものと考えられる。また、写真2・3(e)および(f)を比べると、放電によつて生成する $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は素地Cd面と何らかの関係があることがわかる。写真2・3(f)では、電極表面が $0.2 \sim 0.5 \mu$ 程度の微細なよく発達した $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 結晶で覆われ、表面が著しく絶縁化しているものと思われる。一方、写真2・3(e)は、生成している $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の結晶の大きさは、写真2・3(f)の場合とほぼ同一の大きさではあるが、結晶の粒界において著しい溶解現象の跡がみられ、結晶粒界で三次元的に反応が進行していることがわかる。写真2・3(f)の場合では、固相的な中間生成物生成反応が電極内部で行なわれ難いため、放電によつて電極面全体が速く覆われる。しかし、写真2・3(e)の場合では、表面のCd結晶が微細化しているために、Cd結晶の内部まで放電反応が起り易い。これらの事実は、電極の表面状態の変化による容量変化の原因は、表面積の差異による真の電流密度の変化によると考えるよりも、むしろ陽極酸化により、Cd面が微細化し、電極内面迄放電反応が可能となる結果、中間生成物の生成が容易になり、そのために、Cdの利用率がよくなつたと考えた方がより妥当であるように思われる。

### 3. カドミウム電極放電時の中間生成物<sup>3),4)</sup>

P. E. Lake, E. J. Casey<sup>5)</sup> はカドミウム電極の放電時における中間生成物として CdO を仮定している。この仮定の根拠として、カセイカリ溶液中への CdO の溶解度がカセイカリ溶液の濃度により変化し、CdO の溶解度の大きい溶液程、その電極での Cd の利用率が大となる事実をあげている。そこで、まず最初に、この点を確認する目的で、カセイカリ溶液中への Cd(OH)<sub>2</sub> および CdO の溶解度をポーログラフを使用して調べた。

1 規定カセイカリ溶液に 1 規定硝酸カドミウム溶液を加えることにより作製した Cd(OH)<sub>2</sub> はカセイカリ溶液中に、使用したポーログラフの感度 ( $10^{-8} \text{ mol l/l}$ ) 以下しか溶解しない。すなわち、ポーログラフによつては Cd(OH)<sub>2</sub> の溶解は確認されなかつた。しかし、Cd(OH)<sub>2</sub> を約 400 °C で焼成して作製した CdO は図 2.4 に示しているように、カセイカリ溶液にかなり溶解する。CdO のカセイカリ溶液への溶解度は図 2.5 に示しているように、P. E. Lake, E. J. Casey<sup>5)</sup> が示した結果と同様に、カドミウム電極の放電容量と密接な関係がある。すなわち、カセイカリ溶液中に CdO を

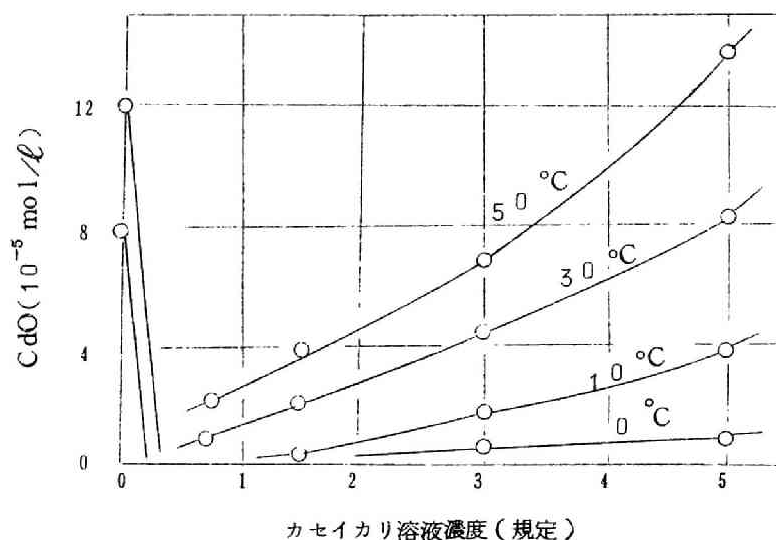
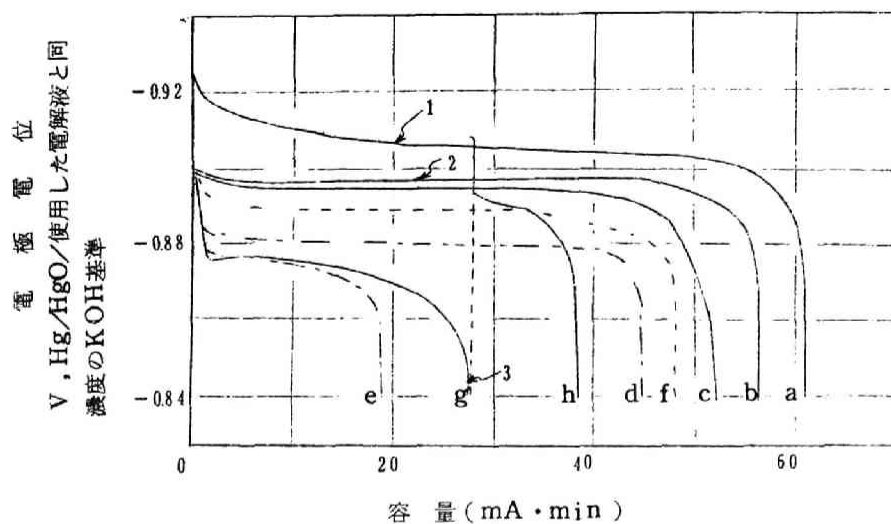


図 2.4 カセイカリ電解液に対する CdO の溶解度



	電 解 液		放電電流 (mA)	液 温 (°C)
	KOH	CdO		
a	4.5 N	含まず	0.5	30
b	4.5 N	飽 和	0.5	30
c, h	4.5 N	"	1.0	30
d	0.97 N	"	1.0	30
e	0.45 N	"	1.0	30
f	4.5 N	"	1.0	15
g	4.5 N	"	10.0	30

a～g：十分に充電した後放電  
h：gの条件で放電終了後に放電

図 2.5 各種放電条件によるカドミウム電極放電時の容量と電極電位との関係



(a)



(b)



(c)



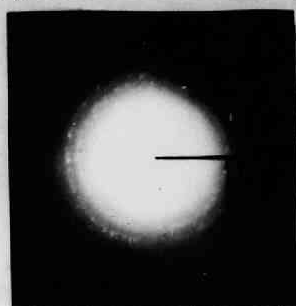
(d)



(e)

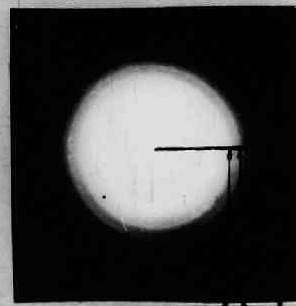


(f)



(g)

(111)  
(200)  
(220)



(h)

(111)  
(200)  
(220)

- (a) 図 2-5 No. 1 の段階における電極面
- (b) 図 2-5 No. 2 の段階における電極面
- (c) 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液 (CdO で飽和) 中で酸素でかくはんすることによつて自己放電させた電極面
- (d) 図 2-5 No. 3 の段階における電極面
- (e) 30 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液 (CdO で飽和) 中で 20 mA で放電終了後の電極面
- (f) 0 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液 (CdO で飽和) 中で 1 mA で放電終了後の電極面
- (g) 写真 2-4 (f) に示された電極の表面生成物の電子線回折像
- (h) Cd(OH)<sub>2</sub> を 350 °C で 4 hr 焼成後に生成した CdO の電子線回折像

写真 2-4 各種放電条件によるカドミウム電極放電時の電極表面の変化とその電子線回折像

含まない場合は、溶液中に CdO を飽和した場合と比べて、図 2-5 (a) および (b) に示したように容量が大となる。また、溶液中へ CdO を飽和させた場合でも、CdO の溶解度の小さい低濃度カセイカリ溶液の場合 (図 2-5 (c), (d) および (e) 参照) や低温度カセイカリ溶液の場合 (図 2-5 (c) および (f) 参照) では容量は著しく減退する。また、第 3 節 2 (35 頁) でも述べたように、放電電流密度を上昇させるとカドミウム電極の容量が減少する。しかし、この減少した容量は図 2-5 (h) に示したように、完全には回復されないが、その一部は、高電流放電によつて放電電位が十分正の方向に偏倚してしまつたものを開路にし、その後低電流放電を行なうことにより回復される。

そこで、さらに、これらの事実を調べる目的で、図 2-5 の各段階に対する電極表面を電子顕微鏡により観察した。その結果を写真 2-4 に示す。

写真 2-4 (a) は、CdO を含まない電解液中で放電を行なつた場合の表面状態を示す。この写真は、カドミウム電極表面が著しく侵食され、溶解が起つていることを示している。CdO を飽和した溶液中で放電した場合の表面状態を示す写真 2-4 (b) と比べてみると、電極表面の溶解の過程がはつきりとわかる。

図 2-3 (f) に示したように、CdO を含まない溶液中での放電においても、X 線回折の結果は Cd と Cd(OH)<sub>2</sub> のみしか確認されなかつた。これらの結果より、Cd は放電

によつて電解液中に溶解し、その後 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が電極面に析出していくことを示し、溶解前に何らかの中間生成物が生成することを示すことが想像される。

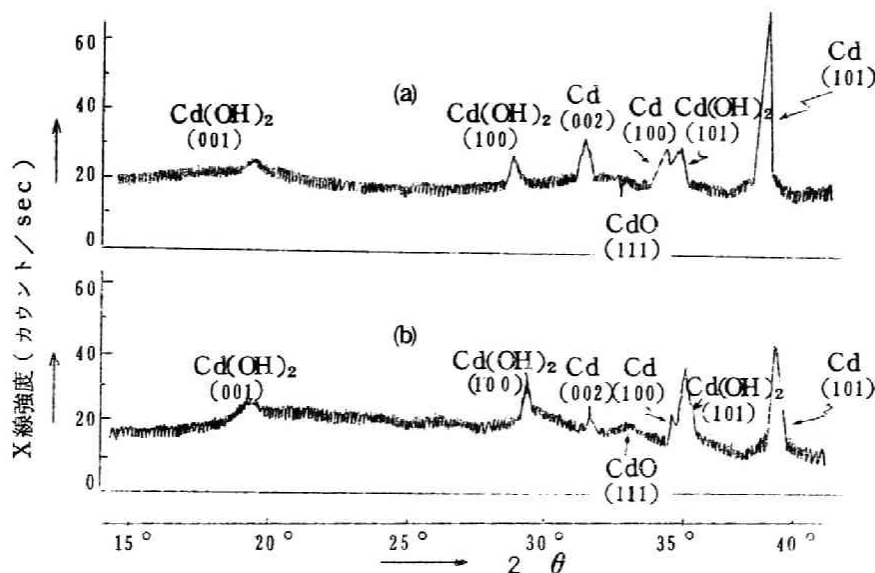
中間生成物はカセイカリ溶液中への $\text{CdO}$ の溶解度と放電容量の関係より、 $\text{CdO}$ であると想像されるが、以上のX線回折の結果よりは、カドミウム電極の放電時において、 $\text{CdO}$ は電極表面には観察されない。

そこで、さらに中間生成物としての $\text{CdO}$ を確認する目的で、カセイカリ溶液中への $\text{CdO}$ の溶解度の悪い0.45規定のカセイカリ溶液中で放電した場合の電極の表面状態を観察した。この場合は写真2・4(d)、(e)および(f)に示したように $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の結晶は十分に発達せず、その表面は中間生成物層で覆われたような状態を示す。同様な状態が電解液中に酸素を通気することにより、自己放電させた電極においても写真2・4(c)のように観察される。これ<sup>4</sup>の場合もまた図2・6に示されたようにX線回折<sup>\*4</sup>の結果は $\text{Cd}$ と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ のみしか確認されなかつた。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の(001)回折像は非常に拡散した状態のものであつたが、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ のそれぞれの回折像のあらわれる角度は、4.5規定カセイカリ溶液中での放電時の場合と同一であり、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ のそれぞれの回折像に対する面間隔は電解液として使用するカセイカリ溶液の濃度の変化によつては影響を受けないことを示した。これらの場合は、中間生成物としての $\text{CdO}$ が電極表面に存在しているかも知れないが、 $\text{CdO}$ が放電によつて中間的に生成するが、これは速かに崩壊するため、電極面上に存在する $\text{CdO}$ の量は微量であり、従つてX線回折によつては $\text{CdO}$ が確認されなかつたのかもわからない。そこで、次に、カドミウム電極を放電させ、その電極の表面に存在する活物質を電子線回折によつて調べた。 $\text{CdO}$ を飽和した4.5規定カセイカリ溶液中での放電においては、どうしても電極面上に $\text{CdO}$ を確認することができなかつた。ところが、 $\text{CdO}$ のカセイカリ溶液中への溶解度の悪い0℃、0.45規定カセイカリ溶液中での放電においては、写真2・4(g)に示されているように、電子線回折の結果非常に拡散した状態ではあるが明らかに $\text{CdO}$ によると思われる回折像<sup>\*5</sup>

---

\* 4 素地の未変化の $\text{Cd}$ による強い回折像を消す目的で、カドミウムメッキ層の厚さをうすくした。(第2節で示したメッキ浴で100mAで10minカドミウムメッキを行なつた)

\* 5  $\text{Cd}$ および $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 粒子は、その大きさが大きい~~ため~~ため電子線が通過せず(使用した電子顕微鏡の加速電圧は50kV)、~~電子線~~回折像を与えなかつた。また、予備実験の結果、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は使用した電子顕微鏡での電子線照射によつては $\text{CdO}$ に変化しなかつた。



(a) 写真2-4(c)に示された電極表面のX線回折像

(b) 写真2-4(f)に示された電極表面のX線回折像

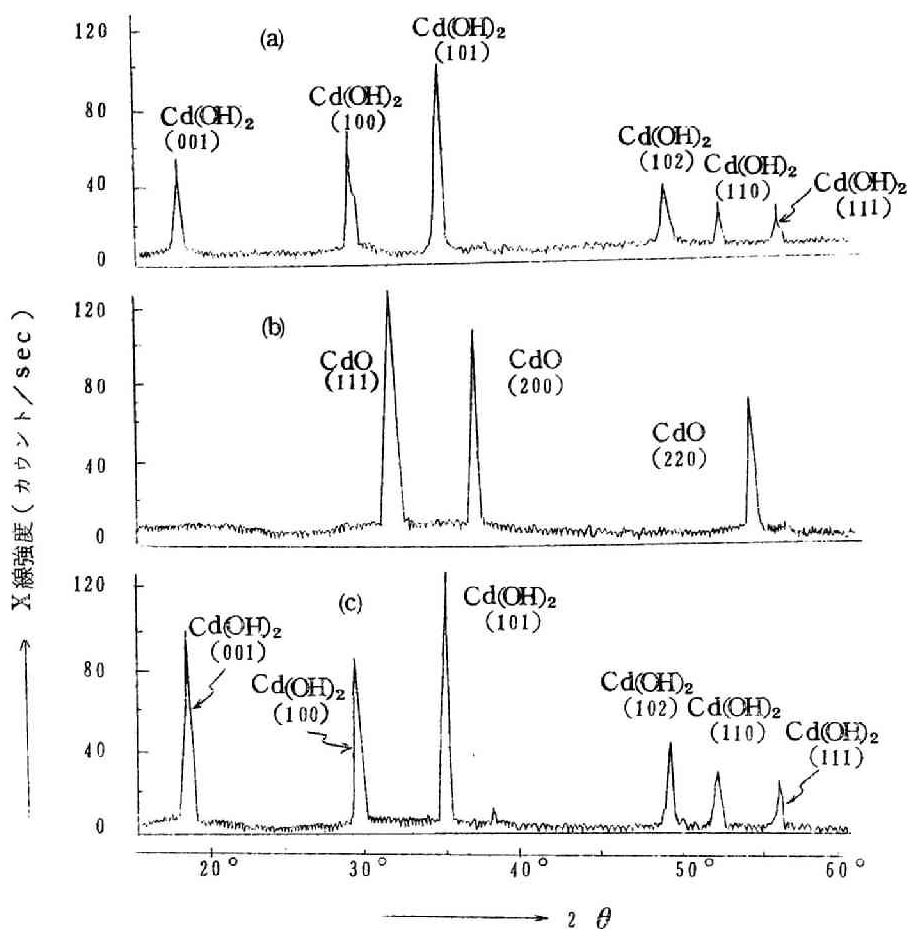
図2-6 カドミウム電極放電時の電極表面のX線回折像

(X線回折を行なった条件は図2-3の場合と同一である)

を電極表面活物質より確認することができた。すなわち、この事実は、放電時には中間生成物としてCdOが生成されるが、このものは大変不安定で(とくにCdOのカセイカリ溶液への溶解度が大きな高濃度カセイカリ溶液使用の場合は不安定)、生成すると速かに分解して、カセイカリ溶液中に溶解していくことを示すものである。

S.Uno Falk<sup>11)</sup> は化学的に作製したCdOはカセイカリ溶液に浸漬することによりCd(OH)<sub>2</sub>に変化すると述べている。そこで、これを確める目的で、1規定カセイカリ溶液に1規定硝酸カドミウム溶液を加えることにより、化学的に作製したCd(OH)<sub>2</sub>を350℃で焼成し、CdOを作製し、このCdO 3gを4.5規定カセイカリ溶液500cc中に溶解し、その後、未溶解の結晶をX線回折によつて調べた。図2-7に示されているように完全にCdOであった結晶はカセイカリ溶液中に浸漬することにより、完全にCd(OH)<sub>2</sub>に変化する結果を得、S.Uno Falk<sup>11)</sup>と同様な結果を示した。また、同様な結果が、本研究で使用したカドミウム電極の場合においても図2-8に示したように

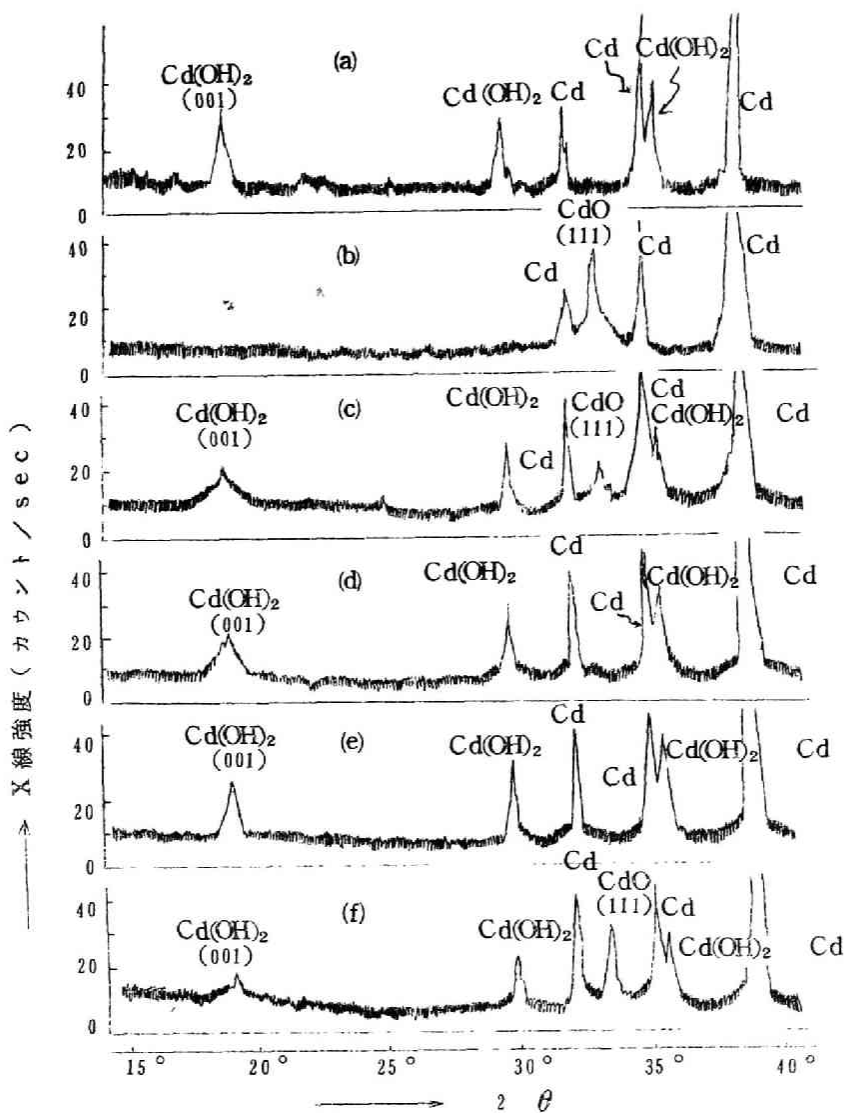




- (a) 1 規定カセイカリ溶液に 1 規定硝酸カドミウム溶液を加えることにより作製した  $\text{Cd(OH)}_2$  の X 線回折像
- (b) (a) を 350 °C で焼成して作製した  $\text{CdO}$  の X 線回折像
- (c) (b) を 4.5 規定カセイカリ溶液に溶解して作製した  $\text{Cd(OH)}_2$  の X 線回折像

図 2.7  $\text{CdO}$  および  $\text{Cd(OH)}_2$  の X 線回折像

(X 線回折を行なった条件は図 2.3 の場合と同一である)



- (a) 図2-5(c)曲線に従って放電を行ない放電終了後の電極表面のX線回折像  
 (b) (a)電極を窒素ふん囲気中で300°Cで焼成後の電極表面のX線回折像  
 (c) (b)電極を30°C, 4.5規定カセイカリ溶液(CdOで飽和)の中に30 sec浸漬後の電極表面のX線回折像  
 (d) (b)電極を(c)と同一溶液中に2 min浸漬後の電極表面のX線回折像  
 (e) (b)電極を(c)と同一溶液中に12 min浸漬後の電極表面のX線回折像  
 (f) (b)電極を30°C, 0.45規定カセイカリ溶液(CdOで飽和)の中に2 min浸漬後の電極表面のX線回折像

図2-8 カセイカリ溶液中にカドミウム・酸化カドミウム電極を浸漬した後の電極表面のX線回折像

(X線回折を行なった条件は図2-3の場合と同一である)

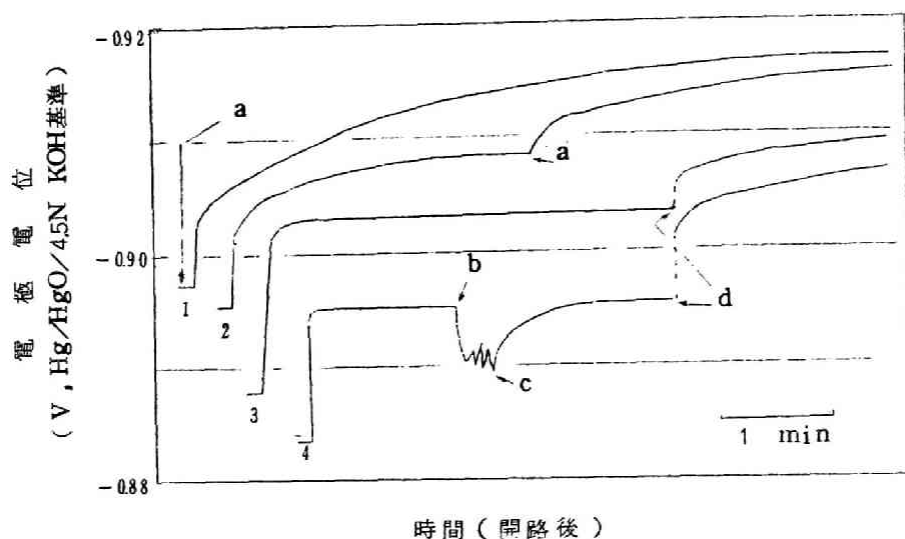
得られた。1 mAで放電を行ない，図 2・8 (a)に示されるようなX線回折像を示すカドミウム電極を窒素雰囲気のもとで300℃で焼成した。この電極は図 2・8 (b)に示されているようにCdとCdOのみのX線回折像を示す。CdとCdOよりなるこの電極をカセイカリ溶液に浸漬し，X線回折の手段により，カセイカリ溶液中でのCdOのCd(OH)<sub>2</sub>への変化速度がカセイカリ溶液の濃度によつていかに変わるかを調べた。これらの結果を図 2・8 (c)～(f)に示す。4.5規定カセイカリ溶液へのカドミウム・酸化カドミウム系電極の浸漬においてはCdOのCd(OH)<sub>2</sub>への変化速度は非常に速い結果を示す。すなわち，CdOのCd(OH)<sub>2</sub>への変化は2min以内に完全に起る。ところが，0.45規定カセイカリ溶液へのカドミウム・酸化カドミウム系電極の浸漬においてはCdOは2minでは完全にCd(OH)<sub>2</sub>へ変化せず，完全にCd(OH)<sub>2</sub>に変化するにはさらに長時間カセイカリ溶液中に電極を浸漬しなければならない。カドミウム・酸化カドミウム系電極のカセイカリ溶液への浸漬において生成するCd(OH)<sub>2</sub>の(001)回折線はカドミウム電極放電時に生成するCd(OH)<sub>2</sub>と同様，生成初期は大変拡散した状態にあるが，浸漬時間の経過とともに段々と尖鋭な状態に変化し，CdOのCd(OH)<sub>2</sub>への変化の様子と放電により生成するCd(OH)<sub>2</sub>の発達の様子とは同じ傾向を示す。

これらの結果より，次の事柄が結論される。Cdは放電反応によつて，まず最初に中間生成物が生成し，これが最終的にCd(OH)<sub>2</sub>に変化する。この中間生成物はカセイカリ溶液中で非常に不安定なCdOであり，そのために放電によつて生成したCdOは速かに電解液であるカセイカリ溶液に溶解し，Cd(OH)<sub>2</sub>に変化する。

#### 第4節 放電時におけるカドミウム電極の平衡電位<sup>4)</sup>

カセイカリ溶液中でのカドミウム電極の平衡電位は，カセイカリ溶液の濃度（溶液中のOH<sup>-</sup>の活量），カセイカリ溶液中でのCdOの溶解量，酸素の溶解量によつて著しく変化する。

図 2・9にCdOで飽和した4.5規定カセイカリ溶液中で十分に充電したカドミウム電極を，4.5規定カセイカリ溶液（CdOを飽和した場合およびCdOを含まない場合）中で1 mAで5min間放電し，その後開路にした場合の電位の回復の様子を示した。CdO



- a : 窒素でかくはん後      b : 電極を振動  
c : 振動を中止      d : 酸素およびCdO を含まない溶液中へ  
1, 2 : CdO を含まず, 窒素で飽和された電解液中にて放電後  
3 : CdO で飽和し, 窒素で飽和された電解液中にて放電後  
4 : CdO を含まず, 酸素で飽和された電解液中にて放電後

図2-9 20 °C, 4.5規定カセイカリ溶液中でカドミウム電極を  
1mAで5min放電後開路にした場合の電位変化

を飽和した電極では, 開路後1min以内に平衡電位に到達し, この電位は精製した窒素ガスによる電解液のかくはん, 電極の振動によつても数mV以上変化することはない。しかし, カセイカリ溶液中にCdO を含 ま ない場合は, 開路後の電位の回復は5min以上の時間を要し, しかもその回復速度は精製した窒素ガスによる電解液のかくはんによつて著しい影響を受ける。また, 平衡電位は酸素ガスによる電解液のかくはんによつて正の方向に変化し, 平衡電位が電解液中の酸素の分圧によつて変化することを示す。

CdO を飽和し, しかも精製した窒素ガスを通気することにより溶存酸素を除去したカセイカリ溶液中でのカドミウム電極の平衡電位は, 僅かに放電した後は, 放電末期を除いて放電量には関係なく殆んど一定の電位を示す。すなわち, 僅かに放電(約1mA・min

の放電)した後のカドミウム電極の平衡電位は  $30^{\circ}\text{C}$  , 4.5規定カセイカリ溶液中での放電の場合には放電末期の平衡電位に比べて約  $2\text{ mV}$  負の値を示すに過ぎず, また,  $30^{\circ}\text{C}$  , 0.45規定カセイカリ溶液中での放電の場合は放電末期の平衡電位に比べて約  $5\text{ mV}$  負の値を示すに過ぎない。十分に充電したカドミウム電極の平衡電位は, 一部放電した電極の平衡電位よりも負の方向に偏倚する。この現象は,  $\text{CdH}$  の生成によつて起るものと思われる。

これらの現象は, E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones<sup>16)</sup> が過酸化ニッケル電極放電時の平衡電位は放電量が大きくなるにつれて, 段々と負の方向に変化することを報告しているが, この過酸化ニッケル電極放電時に示される平衡電位とは著しい差異を示すものである。すなわち, これらの現象は, 過酸化ニッケル電極の場合は平衡時においても電極表面の組成が放電量によつて変化することを示すが, カドミウム電極の場合は, 放電最終生成物が  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  として  $\text{Cd}$  とは別の相に存在するため, 平衡時には電極表面の電極反応を行なう部分での  $\text{Cd}$  と  $\text{CdO}$  との組成が放電量にかかわらず常に殆ど一定になつてゐることを示す。

## 第5節 カドミウム電極放電時の過電圧<sup>1)</sup>

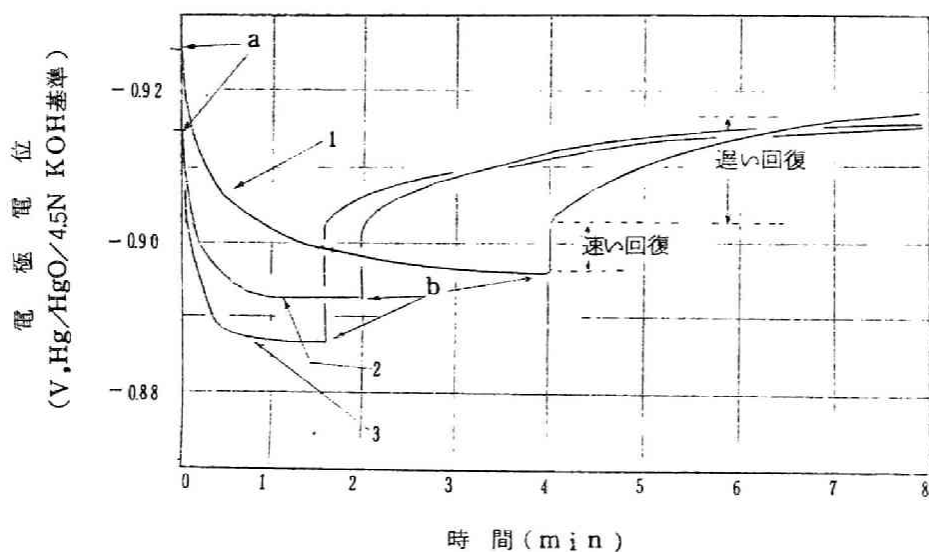
第2章, 第3節3の図2-5で示したように, カドミウム電極の定電流放電時の放電曲線は1段の変化を示し, その放電容量は電解液であるカセイカリ溶液中の  $\text{OH}^-$  の活量によつて影響を受け, しかも僅かではあるが, 電解液中に溶存するカドミウム錯イオンの活量によつても影響を受ける。

また, 放電時の過電圧は電解液中での  $\text{OH}^-$  の活量によつて著しく影響を受け,  $\text{CdO}$  の溶解度の大きな高濃度カセイカリ溶液中でのカドミウム電極放電時の過電圧は非常に小さい値を示した。

そこで, これらの現象をさらに詳細に調べる目的で, 定電流放電を行なつた場合の開路時の電位の回復, 閉路時の電位の成長および一定量の放電を行なつた後の放電電流と放電

過電圧との関係を測定した。これらの結果を図2・10，2・11および2・12に示す。

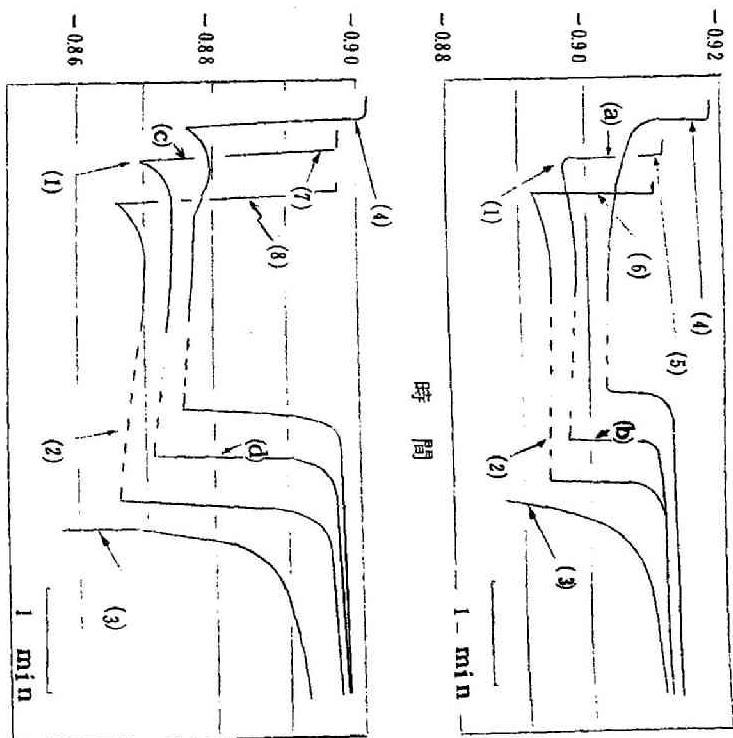
カドミウム電極をCdOを含まない溶液中で放電した場合は次のような結果を示した。図2・10に示されているように，定電流放電時の電位の成長は僅かの速い電位の変化とそれに続く遅い大きい電位の変化よりなる。また，開路時の電位の回復も同様に，速い電位の変化とそれに続く非常に遅い電位の変化よりなることを示す。閉路時に現われる電位の速い変化に続く遅い変化の過程において，回路を開いた場合の電位変化を図2・13（i）に示す。また，同様に開路時に現われる電位の遅い変化の過程において，回路を閉じた場合の電位変化を図2・13（ii）に示す。定電流放電を行なう場合，電極が平衡状態に達する前に回路を開くと，開路時に現われる遅い電位の変化を示す部分の電位変化は小さくなる。また，放電後開路にし，平衡状態に達する前に回路を閉じた場合も同様の結果を示した。



- a : 閉路にする
- b : 開路にする
- 1 : 十分充電した後の電極を使用
- 2 : 10min放電した後の電極を使用
- 3 : 20min放電した後の電極を使用

図2・10 CdOを溶解していない20℃，4.5規定カセイカリ溶液中で2mAでカドミウム電極を放電した場合の開路時および開路時の電位変化

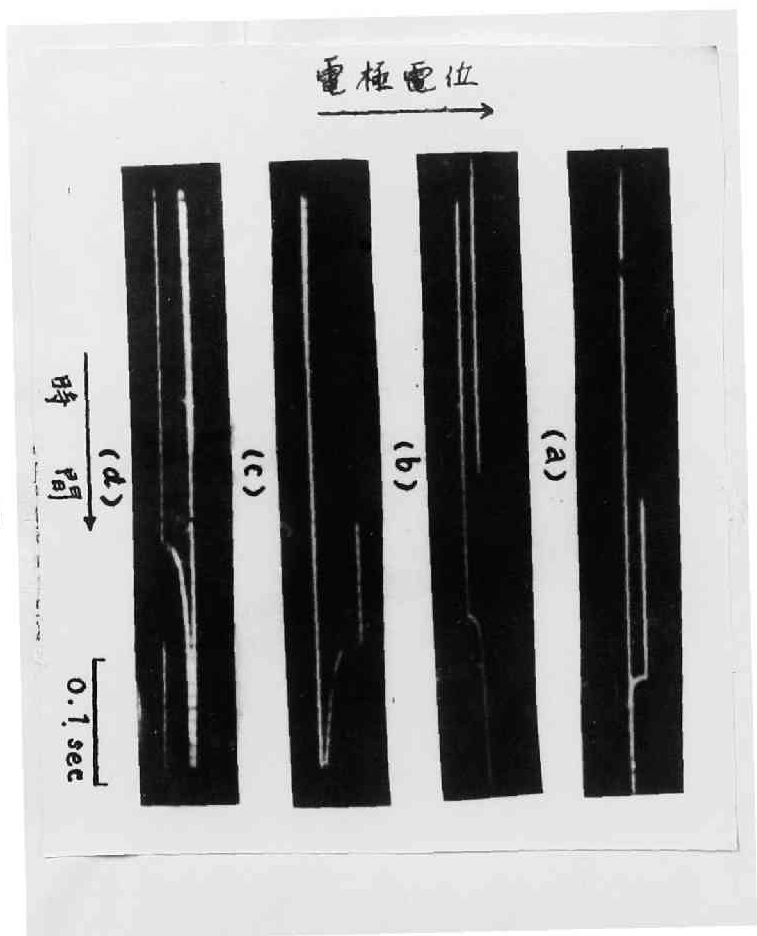
電極電位  
(V, Hg/HgO/0.45N KOH基準) (V, Hg/HgO/4.5N KOH基準)



時間

(II)

(I)



(III)

- 1 : 開路にする      2 : 閉路にする      3 : 放電終了後において開路する  
 4 : 十分充電した電極使用      5 : 20 min 放電した電極使用  
 6 : 40 min 放電した電極使用      7 : 10 min 放電した電極使用  
 8 : 15 min 放電した電極使用
- (i) 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電した場合  
 (ii) 30 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電した場合  
 (iii) オツシロスコープを使用して測定した(i), (ii)中の(a), (b), (c)および(d)に対する電位の変化

図 2-1 1 CdO を飽和させたカセイカリ溶液中でカドミウム電極を放電した場合の閉路時および開路時の電位変化

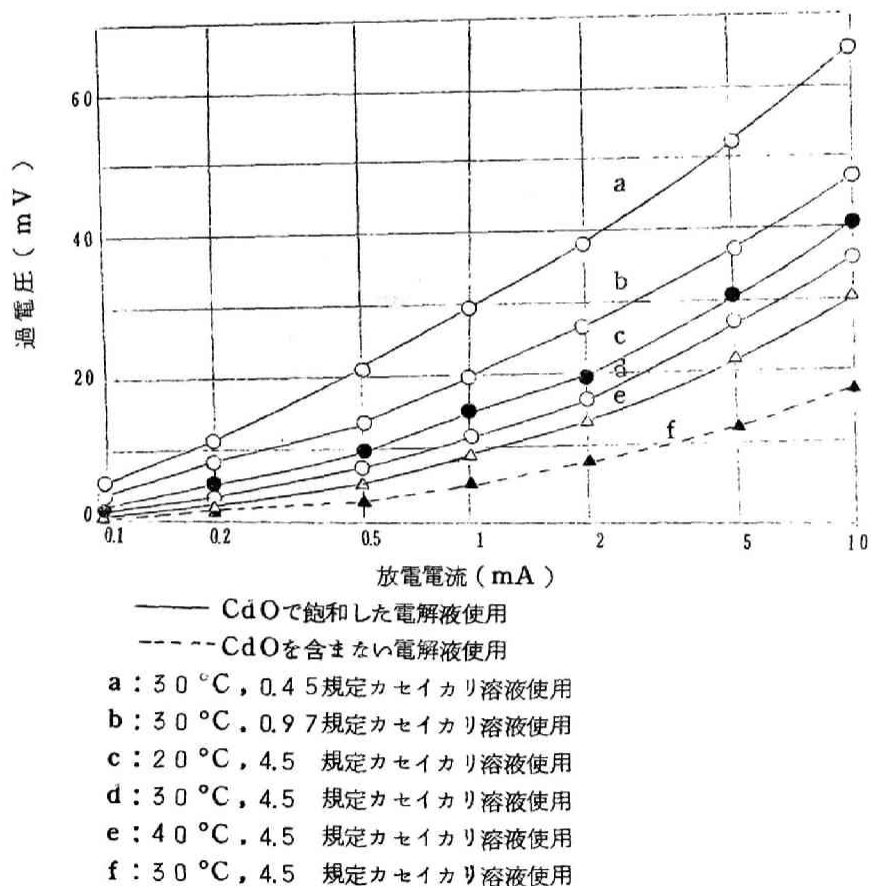


図 2-1 2 7 mA · min 放電後の , 放電電流と 1 sec より速い変化による過電圧との関係



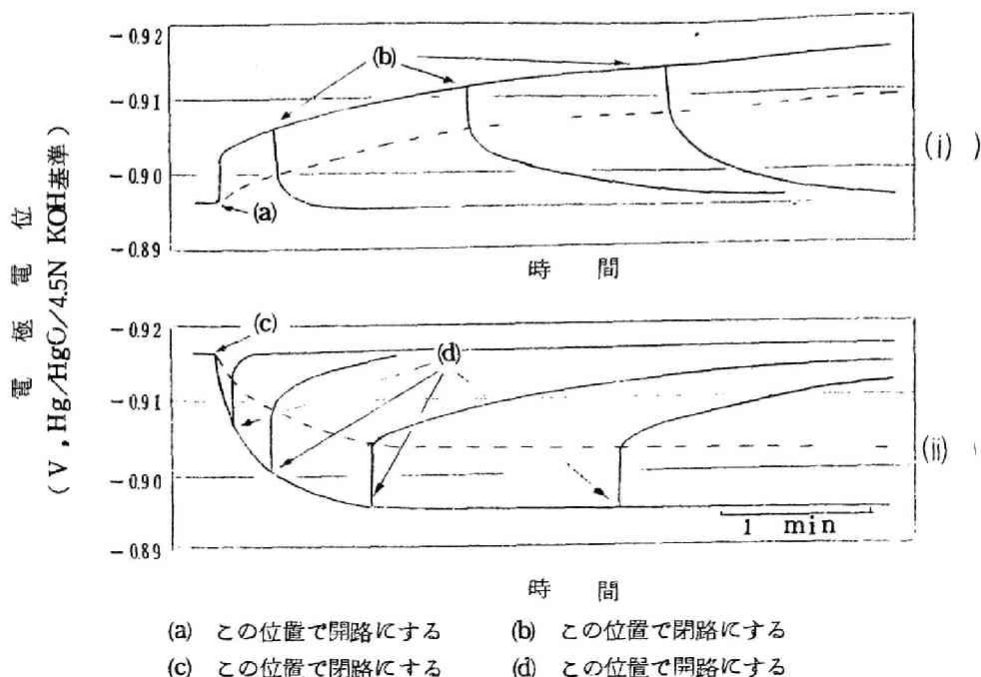


図 2.13 カドミウム電極が開路および閉路平衡状態に達する前に閉路および開路にした場合の電位変化

( 20 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液 ( CdO を含まず )  
を電解液として使用し , 1 mA で放電 )

これらの結果より、電位の遅い成長および回復を示す部分は放電時電極表面あるいは電解液中に生成する生成物の濃度の遅い変化によつて現われることが想像される。

開路時に現われる電位の遅い変化の大きさは、放電電流が 0.1 mA より大きい場合には放電電流によつて殆ど影響を受けない。また、この変化は放電量によつても殆ど影響を受けない。しかし、第 2 章第 4 節の図 2.9 に示されているように、この変化は電解液のかくはんによつては著しく影響を受ける。閉路時に現われる電位の遅い変化は、放電電流の増大によつて速くなり、かくはんを激しくする程遅くなる。これらの結果より、開路時および閉路時に現われる電位の遅い変化は電解液中におけるカドミウム鉛イオンの濃度変化によつて現われ、電位の速い変化は中間生成物層の蓄積によつて現われるものと想像される。

CdO を飽和した電解液中での放電においては開路時の電位の回復，閉路時の電位の成長はともに図 2-11 に示してあるように  $1/10 \text{ sec}$  より速い大きな変化とそれに続く  $100 \text{ sec}$  以内に平衡状態に到達する遅い小さい変化よりなる。しかし，この変化よりはもつと遅い変化は観察されなかつた。また，放電時においては図 2-11 に示されているように電位の極大現象が観察された。この電位の極大は，十分に充電された電極においては放電後  $10 \text{ sec}$  と  $30 \text{ sec}$  の間において観察され，これは  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  の析出速度の遅れによるカドミウム錯イオンの電極面での過飽和現象によつて生じたものと思われる。一方，一部放電した電極においてはこの電位の極大は放電後  $1 \text{ sec}$  以内に観察され，これは電極表面が  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  あるいは中間生成物層により放電前の平衡時において覆われているため，それら化合物の高い電子およびイオンの拡散抵抗によつて生じたものと思われる。

放電電流と，開路後  $1 \text{ sec}$  以内に回復する過電圧との関係を図 3-12 に示した。この速い回復過程を示す過電圧は電解液中への CdO の溶解量によつて著しく影響を受ける。すなわち，この過電圧は電解液中に CdO を含まない場合には著しく小さい値を示したが，電解液中に CdO を飽和させることにより，著しく増大した。また，この過電圧は電解液中の  $\text{OH}^-$  の活量によつて著しく影響を受ける。CdO の溶解度の大きい高濃度カセイカリ溶液中では過電圧は小さいが，CdO の溶解度の小さい例えば  $0.45$  規定のカセイカリ溶液中では過電圧は著しく大きい値を示した。放電電流の対数とこの速い回復過程を示す過電圧との関係は種々の放電条件に対して同じような傾向を示したが，しかし，図 2-12 のように直線関係は示さなかつた。

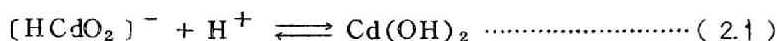
これらの結果より，速い成長および回復過程を示す過電圧は放電時に電極表面に生成する中間生成物である CdO によつて生ずるものと思われる。すなわち，CdO 層中での  $\text{Cd}^{2+}$  あるいは  $\text{O}^{2-}$  の高い拡散抵抗によつてこの過電圧が生ずるものと想像できる。従つて，CdO 層が薄くなると考えられる CdO を含まない電解液中あるいは  $\text{OH}^-$  の活量の大きい高濃度カセイカリ溶液中ではこの速い変化を示す過電圧は小さくなるわけである。カドミウム電極を負極に使用する電池では電解液は CdO で飽和していると考えられる。従つて，過電圧の大部分は，中間生成物である CdO が電極面に蓄積するために生ずるものと思われる。開路時， $1 \text{ sec}$  以後ゆつくりと回復する過電圧は電解液中に CdO を含まない場合は大きい値を示したが，CdO を飽和することにより著しく小さくなつた。しかし，いずれも放電電流によつて殆ど影響を受けなかつた。すなわち，この過電圧は電解液中での CdO の溶解によつて生じたカドミウム錯イオンの濃度と何らかの関係が

あることを示すことがわかった。

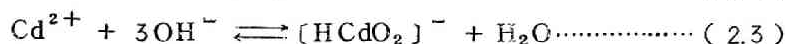
## 第6節 考 察<sup>4)</sup>

### 1. 放電時におけるカドミウム電極の平衡電位

第5節までに示した結果より，放電によつてCdは中間生成物であるCdOを通してCd(OH)<sub>2</sub>に変化していくことが予想された。中間生成物であるCdOは[HCdO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>として電解液に溶解し，それから(2.1)式の反応によりCd(OH)<sub>2</sub>を電極面に析出すると仮定できる。



もし，このような仮定が正しいならば，カドミウム電極の放電反応は次のようになる。



(2.2)式および(2.3)式より放電反応は(2.5)式で示される。



(2.5)式より，カドミウム電極放電時の平衡電位は(2.6)式のように表わされる。

$$E = E_0^{(1)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{[\text{HCdO}_2]^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^3} \quad \cdots \cdots (2.6)$$

電解液が[HCdO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>で飽和されていない場合は，(2.6)式の $a_{[\text{HCdO}_2]^-}$ は非常に小さい値であり，平衡電位はより負の方向に偏倚する。また，この場合は，平衡電位は電解液のかくはんによつても著しい影響をうけ，未かくはんの場合よりも，かくはんした場合の方がより負の値を示した。この現象は，電極面上に蓄積している[HCdO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が電解液本体では[HCdO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が未飽和であるため，かくはんによつて電解液中に逸散し易くなつたことによつて現われたものと思われる。図2.14に

$$\log_{10} \frac{a_{[\text{HCdO}_2]^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^3} \quad \text{と} \quad [\text{HCdO}_2]^- \quad \text{で飽和した電解液中でのカド}$$

ミウム電極の平衡電位との関係を示した。 $a[\text{HCdO}_2]^-$  は第2章第3節3の図2.4より採用し、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ および $a_{\text{OH}^-}$  は白石<sup>17)</sup>の報告中に示された値を採用した。僅かに放電した後のカドミウム電極の平衡電位の実測値は(2.7)式の線上にのる。

$$E = 0.647 + 0.030 \log_{10} \frac{a[\text{HCdO}_2]^- \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^3} \quad (\text{V}, 30^\circ\text{C}) \quad \dots\dots(2.7)$$

すなわち、(2.6)式の理論勾配0.030(V, 30°C)をよく満足する。しかし、

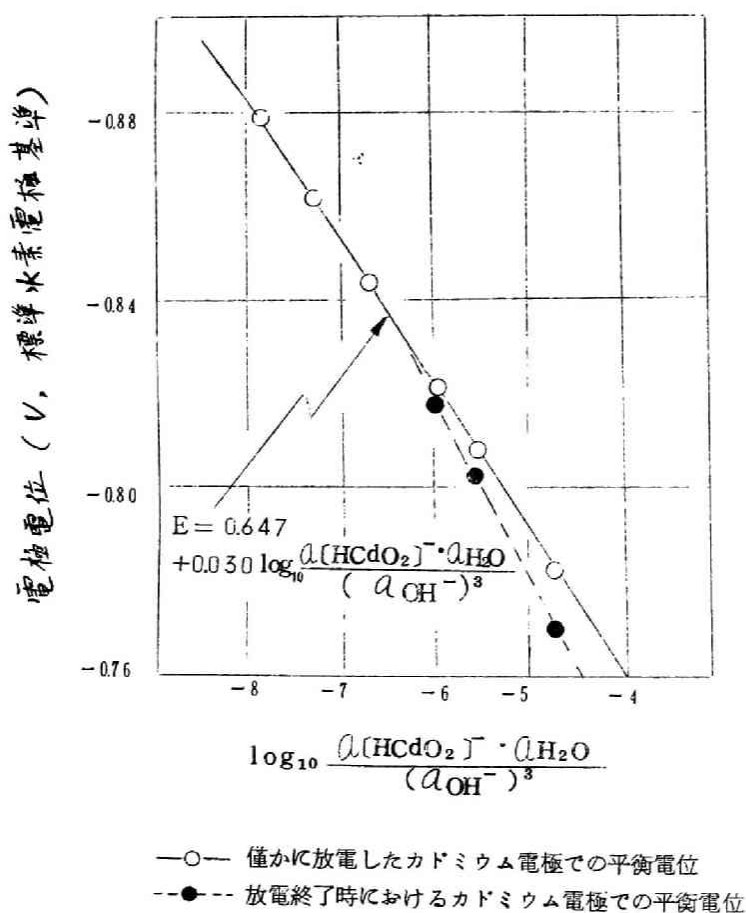


図2.14  $\log_{10} \frac{a[\text{HCdO}_2]^- \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^3}$  と  
カドミウム電極の平衡電位との関係

放電の終期になつて、電極面が $\text{Cd}(\text{OH})_2$ で覆われてしまつたと考えられる状態でのカドミウム電極の平衡電位の実測値は図2.4に示されているように、 $a_{\text{OH}^-}$ の小さい部分において(2.6)式の理論曲線より値かに偏倚する。これらの結果は、カセイカリ溶液中に電解時に溶解するカドミウム錯イオンは $[\text{HCdO}_2]^-$ であることを示す。P. E. Lake, E. J. Casey<sup>5)</sup>がカセイカリ溶液に溶解するカドミウム錯イオンとして、 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ を提案しているが、本研究における実験結果は、この $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ を採用した場合平衡電位はNernstの理論式よりは著しく偏倚した結果を示した。

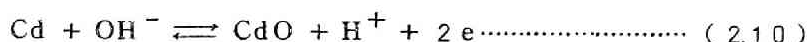
電解液が $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和し、電極面全体が $\text{CdO}$ 層で覆われた後の放電反応は次式に従つて進行するものと思われる。



(2.2)式および(2.8)式より、



(2.2)式、(2.8)式および(2.9)式より、放電反応は(2.10)式で示される。



(2.10)式より、カドミウム電極放電時の平衡電位はまた(2.11)式のように表わされる。

$$\begin{aligned} E &= E_0^{(2)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{OH}^-}} \\ &= E_0^{(3)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^2} \quad \dots\dots\dots (2.11) \end{aligned}$$

僅かに放電した後の平衡電位の実測値は、電解液が $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和されている場合には、また、(2.11)式を満足し、実測値は(2.12)式の線上にのる。

$$E = 0.806 + 0.031 \log_{10} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^-})^2} \quad (\text{V}, 30^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (2.12)$$

放電末期においては、 $a_{\text{OH}^-}$ が小さい部分において(2.12)式より幾分偏倚する結果を示した。

これらの結果は、電極界面が  $[\text{HCdO}_2]^-$  で飽和されない前は平衡電位は (2.6) 式を満足し、飽和後は (2.11) 式を満足することを示す。すなわち、電極界面が  $[\text{HCdO}_2]^-$  で飽和されない前は  $\text{Cd}$  は放電により  $[\text{HCdO}_2]^-$  として電解液中に溶解していくが、飽和後は電極表面は中間生成物である  $\text{CdO}$  で覆われるようになり、平衡電位は放電量にかかわらず一定値を示すようになる。

## 2. 電解液を $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和した場合の、カドミウム電極放電時の過電圧

カドミウムは放電によつて、まず、 $\text{CdO}$  を電極面上に生成し、さらにこの  $\text{CdO}$  はカセイカリ溶液中に  $[\text{HCdO}_2]^-$  の形で溶解していく。また、電極面に生成する  $\text{CdO}$  は次の過程によつて生成していくと考えられる。 $\text{Cd}$  と  $\text{CdO}$  の界面が  $\text{Cd}^{2+}$  としてイオン化し、この  $\text{Cd}^{2+}$  が  $\text{CdO}$  層を通つて拡散し、 $\text{CdO}$  と電解液の界面に存在する  $\text{O}^{2-}$  と反応し、 $\text{CdO}$  層の上に、さらに  $\text{CdO}$  を蓄積していく。電極面上に生成したこの  $\text{CdO}$  は電気化学的ではなく、単に化学的に電解液中に溶解する。この場合、もし電極面上への  $\text{CdO}$  の生成速度が  $\text{CdO}$  の電解液中への溶解速度より大であるならば、 $\text{CdO}$  は電極面上に蓄積していくこととなる。

このような現象をわかりやすく模型的に図 2.15 に示してみた。そこで、カドミウム電

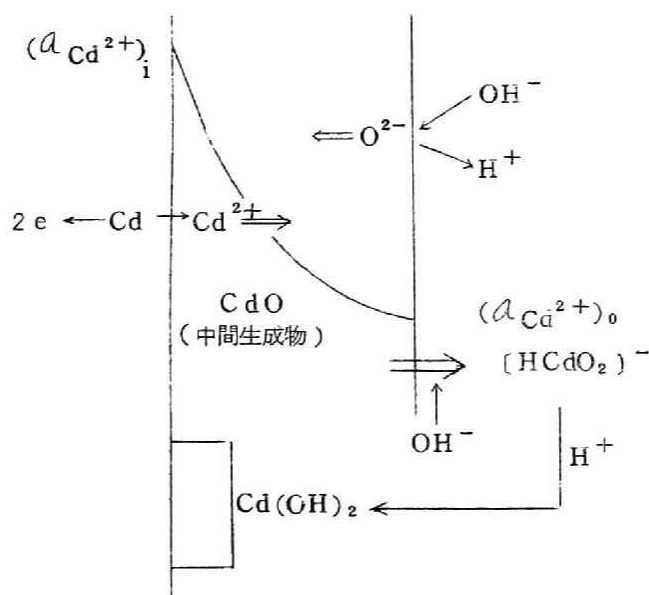


図 2.15 カドミウム電極表面の模型図

極の放電反応の律速段階を確認する目的で、図 2.1 5 に示した仮定に基づいて過電圧を理論的に解析した。

$\text{Cd}^{2+}$  の生成と拡散は連続的に同じ速度で起るべきである。そこで、 $\text{Cd}^{2+}$  の生成と拡散に対する物質収支をとると (2.1 3) 式および (2.1 4) 式を得ることができる。

$$\frac{I}{2F} = k_{\text{Cd}^{2+}} [ (a_{\text{Cd}^{2+}})_i - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o ] \quad (\text{拡散過程}) \dots\dots\dots (2.1 3)$$

$$= k_a \cdot \theta_{\text{Cd}} \left[ \exp\left(\frac{2\alpha F \pi_a}{RT}\right) - \frac{(a_{\text{Cd}^{2+}})_i}{(a_{\text{Cd}^{2+}})_o} \exp\left(-\frac{2\alpha' F \pi_a}{RT}\right) \right] \quad (\text{活性化過程}) \dots\dots\dots (2.1 4)$$

(2.1 3) 式および (2.1 4) 式より、 $(a_{\text{Cd}^{2+}})_i$  を消去すると、

$$\frac{I}{2F} = \frac{\exp\left(\frac{2\alpha F \pi_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{2\alpha' F \pi_a}{RT}\right)}{\frac{1}{(a_{\text{Cd}}) \cdot k_a} + \frac{1}{(a_{\text{Cd}^{2+}})_o} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{2\alpha' F \pi_a}{RT}\right)}{k_{\text{Cd}^{2+}}}} \dots\dots\dots (2.1 5)$$

もし、 $\text{CdO}$  層中での拡散過程が律速段階であるとする、

$$\frac{1}{(a_{\text{Cd}}) \cdot k_a} \ll \frac{1}{(a_{\text{Cd}^{2+}})_o} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{2\alpha' F \pi_a}{RT}\right)}{k_{\text{Cd}^{2+}}} \dots\dots\dots (2.1 6)$$

それ故、(2.1 5) 式は次のように簡単化される。

$$I = 2 (a_{\text{Cd}^{2+}})_o \cdot k_{\text{Cd}^{2+}} \cdot F \left[ \exp\left(\frac{2F \cdot \pi_a}{RT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots (2.1 7)$$

開路時の電位の回復は次のように示される。もし、電位の回復が  $\text{Cd}$  と  $\text{CdO}$  界面での過剰の  $\text{Cd}^{2+}$  の拡散によるものと仮定すると (2.1 8) 式を得ることができる。

$$\frac{d(a_{\text{Cd}^{2+}})_i}{dt} = -k_{\text{Cd}^{2+}} [ (a_{\text{Cd}^{2+}})_i - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o ] \dots\dots\dots (2.1 8)$$

(2.18)式を積分すると(2.19)式を得る。

$$\ln[(a_{\text{Cd}^{2+}})_i - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o] = -k_{\text{Cd}^{2+}} \cdot t + C_1 \quad \dots\dots\dots (2.19)$$

(2.19)式を(2.13)式および(2.17)式で置換し、 $t=0$ において $\pi_a = \pi_o$ であると仮定すると、(2.20)式を得ることができる。

$$t = \frac{1}{k_{\text{Cd}^{2+}}} \left\{ \ln \left[ \exp\left(\frac{2F\pi_o}{RT}\right) - 1 \right] - \ln \left[ \exp\left(\frac{2F\pi_a}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad \dots\dots\dots (2.20)$$

閉路時の電位の成長は次のように示される。単位電流によつて単位時間に生成する $\text{Cd}^{2+}$ のモル数は $I/2F$ で示されるから、 $\text{Cd}^{2+}$ のCdとCdO界面への蓄積速度は(2.21)式で示される。

$$\frac{d(a_{\text{Cd}^{2+}})_i}{dt} = \frac{I}{2F} - k_{\text{Cd}^{2+}} \{ (a_{\text{Cd}^{2+}})_i - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o \} \quad \dots\dots\dots (2.21)$$

もし、放電の平衡状態において、 $(a_{\text{Cd}^{2+}})_i$ が $[(a_{\text{Cd}^{2+}})_i]_p$ で示されるとすれば、(2.21)式を積分することにより(2.22)式を得る。

$$\ln \{ [ (a_{\text{Cd}^{2+}})_i ]_p - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o \} - \{ (a_{\text{Cd}^{2+}})_i - (a_{\text{Cd}^{2+}})_o \} = -k_{\text{Cd}^{2+}} \cdot t + C_2 \quad \dots\dots\dots (2.22)$$

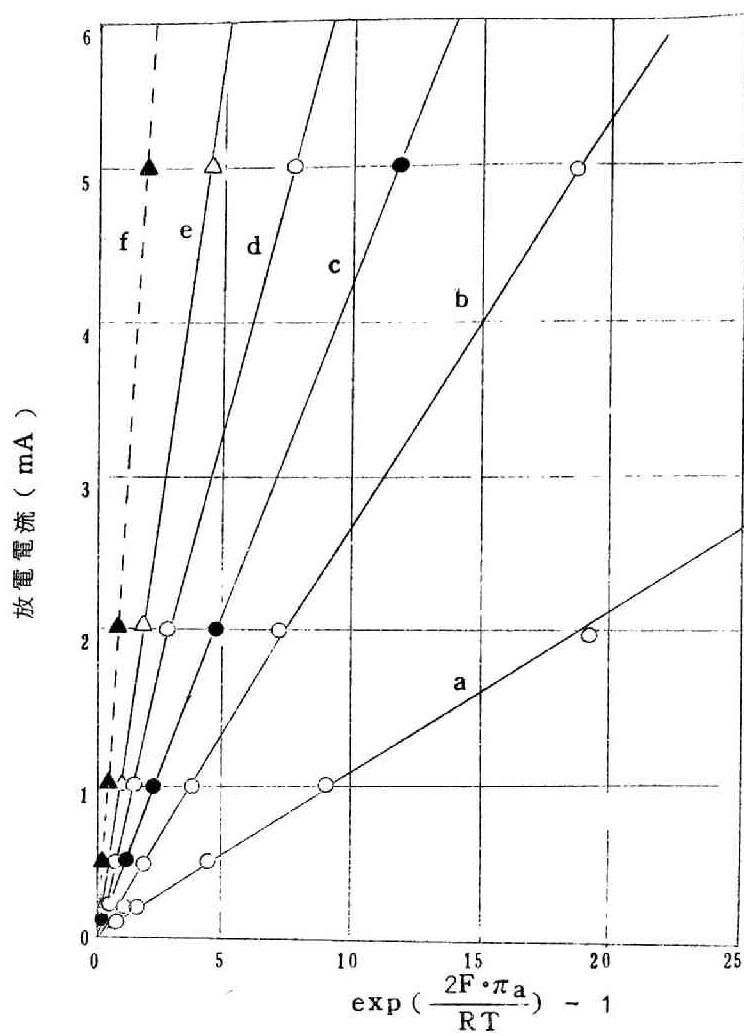
(2.22)式を(2.13)式および(2.17)式で置換し、放電の平衡状態において $\pi = \pi_p$ であるとすれば、(2.23)式を得ることができる。

$$t = - \frac{1}{k_{\text{Cd}^{2+}}} \left\{ \ln \left[ \exp\left(\frac{2F\pi_p}{RT}\right) - \exp\left(\frac{2F\pi_a}{RT}\right) \right] - C_3 \right\} \quad \dots\dots\dots (2.23)$$

速い速度の反応に相当する部分の過電圧の実測値を(2.17)式、(2.20)式および(2.23)式に適用すると、図2.16、2.17および2.18を得ることができる。

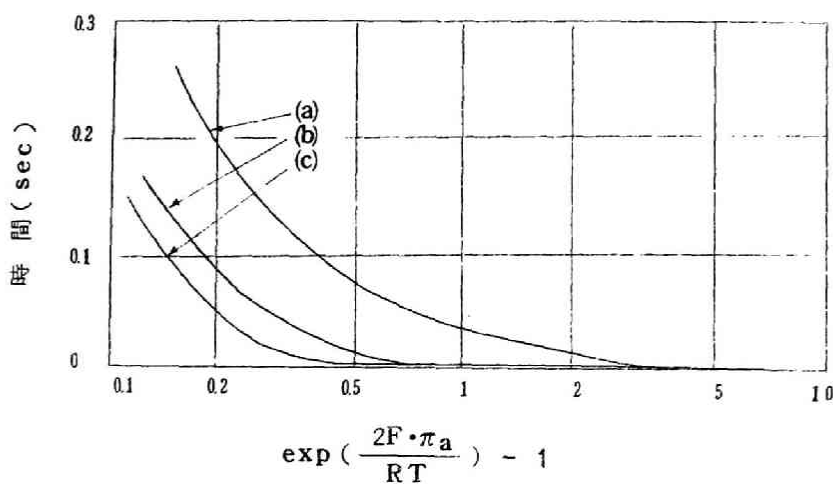
もし、CdO層の厚さが放電電流に無関係であるとすれば、速い回復過程に起因する過電圧と放電電流との関係は(2.17)式を満足しなければならない。実測値は図2.16に示





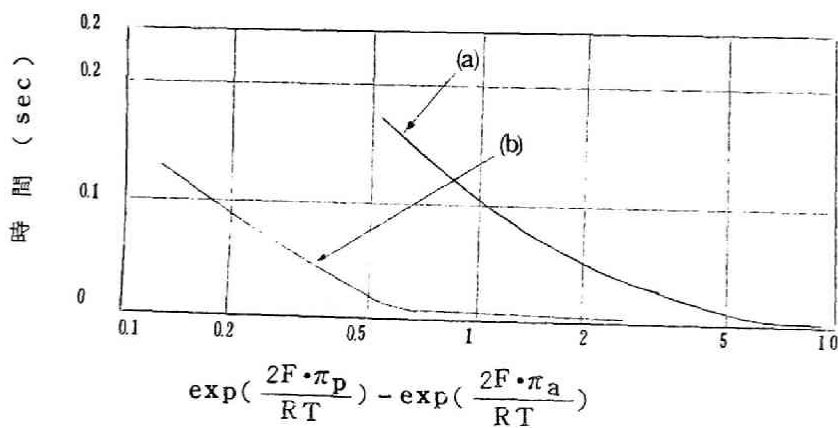
- CdOで飽和した電解液使用  
 ---- CdOを含まない電解液使用
- a : 30 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液使用  
 b : 30 °C , 0.97 規定カセイカリ溶液使用  
 c : 20 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液使用  
 d : 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液使用  
 e : 40 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液使用  
 f : 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液使用

図2-16 CdO層中での反応に関する(1 secより速い変化を示す)過電圧と放電電流との関係



- (a) 30 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液中で 1mA で放電  
 (b) 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で 5mA で放電  
 (c) 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1mA で放電

図 2・17 開路後の  $\exp\left(\frac{2F \cdot \pi a}{RT}\right) - 1$  と時間との関係



- (a) 30 °C , 0.45 規定カセイカリ溶液中で 1mA で放電  
 (b) 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1mA で放電

図 2・18 開路後の  $\exp\left(\frac{2F \cdot \pi p}{RT}\right) - \exp\left(\frac{2F \cdot \pi a}{RT}\right)$  と時間との関係

されているようにかなりよく(2.17)式を満足する。

(2.17)式の勾配はCdO層の厚さが減少すると $k_{Cd^{2+}}$ が増大するため、大きくなるべきである。第5節までの実験結果によると、CdOのカセイカリ溶液中での分解速度は電解液温の上昇、カセイカリ溶液濃度の増大とともに促進される。従つて(2.17)式の勾配は電解液温の上昇、カセイカリ溶液濃度の増大とともに大きくならなければならない。図2.16に示されているように、実測値はこの事実を定性的によく満足する。

もし、開路時の電位の回復および閉路時の電位の成長がCdO層中での $Cd^{2+}$ の拡散によるものであれば、それぞれ $\ell_n[\exp(\frac{2F \cdot \pi a}{RT}) - 1]$ と $t$  および $\ell_n[\exp(\frac{2F \cdot \pi p}{RT}) - \exp(\frac{2F \cdot \pi a}{RT})]$ と $t$ の間には直線関係が成立しなければならない。しかし、実測値は図2.17および2.18に示されているように、2段の直線関係を示す。これらの結果はCdO層中での $Cd^{2+}$ の拡散の複雑さによつて生じたものと思われる。

開路時に1 sec後に回復が観察される遅い反応に関係する部分の過電圧は電解液中に $[HCdO_2]^-$ が飽和されている場合は放電電流の大きさによつて殆ど変化せず、常に一定の値を示した。また、この部分の過電圧は電解液中の $[HCdO_2]^-$ の活量によつて影響を受けた。すなわち、この遅い過電圧の回復は、放電時電極界面での $[HCdO_2]^-$ の活量が過飽和の状態であつたものが、開路時に飽和の状態に変化するため、(2.6)式によつて示される平衡電位が負の方向にゆつくりと変化していくことにより起つているものと解釈することができる。

### 3. 電解液が $[HCdO_2]^-$ を含まない場合の、カドミウム電極放電時の過電圧

$[HCdO_2]^-$ を含まない電解液中でカドミウム電極を放電し、開路にした場合の電位の回復は速い変化とそれに続くやや大きい遅い変化よりなることを第2章第4節および第5節で述べた。速い電位の回復を示す変化は $[HCdO_2]^-$ で電解液を飽和した場合と同様 $Cd^{2+}$ のCdO層中での拡散のおくれによつて生ずるものと考えられ、この速い反応に関係する過電圧は図2.16に示されているように(2.18)式を満足する。この場合の勾配は著しく大であり、 $k_{Cd^{2+}}$ が著しく大であることを示す。この結果は、電解液中に $[HCdO_2]^-$ を含まない場合には放電によつて電極面に蓄積するCdOの量は非常に少ないという第2章第3節で示した結果とよく一致するものである。

開路時の速い回復につづく、遅い電位の回復は、電解液中に $[HCdO_2]^-$ を飽和させ

た電解液中での放電の場合と同様、電極界面での  $[\text{HCdO}_2]^-$  の活量の変化によつて起ると考えることができる。この過電圧の大きさは  $0.1 \text{ mA}$  以上の電流に対しては、放電電流の大きさによつては殆ど影響を受けない。すなわち、これらの結果は、 $[\text{HCdO}_2]^-$  で電解液が飽和された後に、 $\text{CdO}$  が電極面に蓄積していくことを示す。

閉路時の速い電位の変化の後に現われる電位の成長は放電時における電解液中の  $[\text{HCdO}_2]^-$  の増大によつて起るものと考えられる。もし、 $[\text{HCdO}_2]^-$  の活量の電極界面での増大が閉路後の時間と放電電流とに比例するものであるならば  $a_{[\text{HCdO}_2]^-}$  は (2.24) 式で示される。

$$a_{[\text{HCdO}_2]^-} = a_{[\text{HCdO}_2]^-}_a + \frac{I}{C_4} \cdot t \quad \dots\dots\dots (2.24)$$

(但し、 $a_{[\text{HCdO}_2]^-}_a$  は電極界面における  $[\text{HCdO}_2]^-$  の放電前の活量を示す)

$a_{\text{H}_2\text{O}}$  および  $a_{\text{OH}^-}$  を一定とすれば、(2.6) 式に (2.24) 式を代入することにより、(2.25) 式を得る。

$$\begin{aligned} E &= E_0^{(4)} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ a_{[\text{HCdO}_2]^-}_a + \frac{I}{C_4} \cdot t \right\} \\ &= E_0^{(5)} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ 1 + \frac{I}{a_{[\text{HCdO}_2]^-}_a \cdot C_4} \cdot t \right\} \\ &\quad \dots\dots\dots (2.25) \end{aligned}$$

ここで、 $E - E_0^{(5)} = \pi_b \cdot a_{[\text{HCdO}_2]^-}_a \cdot C_4 = A$  とすれば (2.25) 式より (2.26) 式を得ることができる。

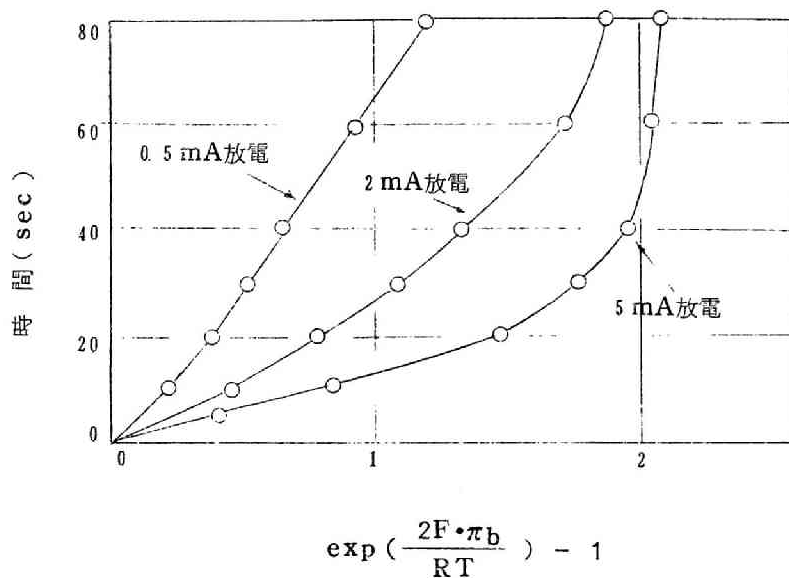
$$t = \frac{A}{I} \left[ \exp\left(\frac{2F\pi_b}{RT}\right) - 1 \right] \quad \dots\dots\dots (2.26)$$

実測値は図 2.19 に示されているように時間  $t$  の小さい部分において (2.26) 式の関係をよく満足する。その勾配は放電電流の減少とともに増大する。すなわち、(2.26) 式で  $A$  を一定とすると、 $A/I$  は放電電流の減少とともに増大するわけで、この点よりも図 2.19 の結果は (2.26) 式をよく満足するわけである。図 2.19 において、時間  $t$  が大になつてくると、すべての場合ほぼ同一の  $\left[ \exp\left(\frac{2F\pi_b}{RT}\right) - 1 \right]$  の値を示す位置で  $\left[ \exp\left(\frac{2F\pi_b}{RT}\right) - 1 \right]$  と  $t$  との間の関係が、急に直線関係より偏倚し、

$\left[ \exp \left( \frac{2F \cdot \pi b}{RT} \right) - 1 \right]$  に対して限界値を示すようになる。これは、電極界面が  $[\text{HCdO}_2]^-$  で飽和し、これ以上  $[\text{HCdO}_2]^-$  の活量が増大し難くなったためである。

開路時において、速い回復につづく、遅い電位変化を示す部分の過電圧は図 2・9 に示されているように、窒素通気によるかはんによつて、その回復が著しく促進される。これは電極界面からの  $[\text{HCdO}_2]^-$  の拡散速度が増大させられたために起つたものと思われる。

これらの結果より、カドミウム電極放電時の過電圧は電極界面での  $[\text{HCdO}_2]^-$  活量の変化による (2.6) 式の平衡電位の変化と  $\text{CdO}$  層中での  $\text{Cd}^{2+}$  の拡散抵抗によつて生ずることが説明された。



(10 mA · min の放電を行なつた後の電極を使用)

図 2・19  $\exp \left( \frac{2F \cdot \pi b}{RT} \right) - 1$  と時間との関係

実用電池では電解液は $[\text{HCdO}_2]^-$ で常に飽和された状態にあり、従つて、放電時生成する中間生成物である $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散のおくれが放電過電圧の主原因となつてゐることがわかる。この $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散抵抗によつて生ずる過電圧を減少させるためには、

(1) 放電によつて生成する $\text{CdO}$ 層中での拡散抵抗を減ずるか、

(2)  $\text{CdO}$ の分解速度を促進すればよい。

$\text{Cd}^{2+}$ の拡散抵抗は不純物金属の添加によつて半導体被膜を作成することにより、減少させることができるかも知れない。また、 $\text{CdO}$ の分解速度は $\text{CdO}$ の溶解速度の増大または $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の析出速度の増大により、増大させることが可能になるかもしれない。カドミウム電極放電時の放電過電圧を低下させる微量添加金属としてG. T. Croft<sup>13)</sup>はインジウムをあげているが、これは前者の影響によるものであり、細野、松井<sup>18)</sup>はニッケルをあげているが、これは後者の影響によるものと思われる。

[記号]

$I$  : 電流

$\pi_a$  :  $\text{CdO}$ 層に係する過電圧

$\pi_b$  :  $\text{CdO}$ の溶解による平衡電位の変化

$t$  : 時間

$k_{\text{Cd}^{2+}}$  :  $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の速度恒数

$k_a$  :  $\text{Cd}/\text{CdO}$ 界面での反応速度恒数

$a_{\text{Cd}^{2+}}$  :  $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の活量

$a$  : 活量, 添字は物質を示す。 $a_{\text{Cd}^{2+}}$ 以外はすべて電解液中での活量である。

$C_1, C_2, C_3, C_4$  : 常数

添字  $i$  および  $o$  :  $\text{CdO}$ と電解液界面および $\text{Cd}$ と $\text{CdO}$ 界面を示す。

$\alpha + \alpha' = 1$

## 第 7 節 結 言

本章においては、ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の負極活物質であるカドミウム電極の放電機構を、電子顕微鏡観察、電子線回折およびX線回折の手段によつて追跡し、さらに、放電時の電位変化、放電時および開路時の過渡現象および放電電流と過電圧との関係を自記電位差計およびブラウン管オシロスコープを使用して測定することにより調べた結果について説明した。本研究に使用したカドミウム電極は白金板上にカドミウムメッキをしたものを陽極酸化、還元を繰り返して活性化したもので極めて再現性の良いものであつた。

電子顕微鏡およびX線回折により、カドミウム電極放電時の表面状態の変化を観察した結果は、Cd は放電によつて、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に変化するが、その際、その反応の途中にカセイカリ電解液に可溶性の中間生成物が生成することを示した。この中間生成物は電子線回折の結果、CdO であることがわかつた。さらに、カドミウム電極の平衡電位の測定より、CdO は  $[\text{HCdO}_2]^-$  の形で化学的に電解液中に溶解し、これが、電解液中で  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に変化していくことがわかつた。すなわち、カドミウム電極の放電反応においては、Cd は中間生成物 (CdO) を通して  $[\text{HCdO}_2]^-$  の形で電解液中に溶解し、電極界面において電解液が  $[\text{HCdO}_2]^-$  で飽和した後は、電極表面に CdO が蓄積していく。電極表面に蓄積した CdO は電解液中に化学的に  $[\text{HCdO}_2]^-$  として溶解し、それから  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  に変化し、電極面に析出する。

さらに、上記現象を定量的に把握し、放電時に現われる過電圧が放電反応のどの部分に原因しているかを、分極時および開路時の電位変化および放電電流と過電圧の関係を理論的に求め、これと実測値を比較することによつて追跡した。

これらの結果は、カドミウム電極放電時の過電圧は電極界面での  $[\text{HCdO}_2]^-$  の活量の変化による平衡電位の変化と CdO 層中での  $\text{Cd}^{2+}$  の拡散抵抗によつて生ずることがわかつた。電解液中に  $[\text{HCdO}_2]^-$  を含まない場合は前者が、電解液が  $[\text{HCdO}_2]^-$  で飽和された場合は後者が主に過電圧の原因となる。実用電池では電解液は  $[\text{HCdO}_2]^-$

で常に飽和された状態にあり，放電時生成する中間生成物であるCdO層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散のおくれが放電過電圧の主原因になっていることがわかった。

以上の見地より，放電過電圧を減少させるためには，放電時生成する中間生成物層（CdO層）中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散抵抗を減少させねばならない。その対策として，

- (1) 放電によつて生成するCdO層中での拡散抵抗を減ずるか，
- (2) CdOの分解速度を促進させる。

ような不純物をカドミウム活物質中に添加してやる必要があることがわかった。

## 文 献

- 1) 吉沢四郎，竹原善一郎，松井正好，電化，28，10（1960）
- 2) 吉沢四郎，竹原善一郎，電化，28，53（1960）
- 3) 吉沢四郎，竹原善一郎，昭和35年4月電気化学会第27回大会（宝塚）にて講演
- 4) 吉沢四郎，竹原善一郎，昭和36年4月CITCE（国際電気化学大会）12回大会（ベルギー・ブラッセル）にて発表，*Electrochimica Acta*，5，240（1961）
- 5) P. E. Lake and E. J. Casey, *J. Electrochem. Soc.*，105，52（1958）
- 6) P. E. Lake and E. J. Casey, *ibid.*，106，913（1959）
- 7) K. Huber, *J. Electrochem. Soc.*，100，376（1953）
- 8) K. Huber, *Z. Elektrochem.*，61，675（1958）
- 9) 細野富造，松井正好，鈴木賢一，電化，27，241（1959）
- 10) 細野富造，松井正好，電化，29，34（1961）
- 11) S. Uno Falk, *J. Electrochem. Soc.*，107，661（1960）
- 12) R. W. Ohse, *Z. Elektrochem.*，64，1171（1960）



- 13) G. T. Croft, J. Electrochem. Soc. , 106, 278 (1959)
- 14) H. Winkler, CITCE(8th meeting) Madrid(1956),  
Butterworths, London, 376 (1958)
- 15) 細野富造, 松井正好, 電化, 28, 460 (1960)
- 16) E. Jones and W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc. ,  
52, 1260 (1956)
- 17) 白石達夫, 博士論文(京大・工, アルカリ電池活物質の研究) p. 115~119  
(1956)
- 18) 細野富造, 松井正好, 昭和33年11月化学関係学協会主催学術講演会(東京)に  
て発表
- 19) 久保輝一郎, 加藤誠軌: X線回折による化学分析, 日刊工業新聞社発行(1955)

### 第3章 酸化第二水銀電極放電時の現象<sup>1) 2)</sup>

#### 第1節 緒 言

酸化第二水銀・亜鉛乾電池は正極活物質として、酸化第二水銀、負極活物質として亜鉛、電解液として酸化亜鉛を飽和させたカセイカリ溶液を使用したアルカリ乾電池である。この電池の特徴として、

- (1) 非常に小型で大きい電気容量が得られる。
- (2) 放電電圧の変化が小さい。
- (3) 開路電圧が一定である。
- (4) 貯蔵性が良い。

などの点をあげることができる。このように、この電池は、一般に使用されている二酸化マンガン乾電池よりも性能が著しく優れているが、高価であり、しかも、電池を組み立てる上に種々の障害があつたため、この電池が研究され、製作されるようになった歴史は新しい。

この電池は1947年、Ruben<sup>3)</sup> およびFriedman<sup>4)</sup> により、まず最初に発表された。その後、多くの改良が加えられ、現在では性能の優れた乾電池として大量に生産されるようになった。<sup>5)</sup> わが国でも、1948年頃より三宅<sup>6)</sup> により研究がはじめられ、現在ではわが国でも生産されるようになってきた。

この電池の優れた特徴は、主に正極活物質である酸化第二水銀電極によるものである。酸化第二水銀は放電によつて水銀に変化し、生成した水銀は微細な球となつて酸化第二水銀の表面から分離し、以後の反応の障害にならないばかりか、水銀は金属電導体であり、放電によつて却つて活物質中でのオーム抵抗を減少させる特徴をもっている。従つて酸化第二水銀の利用率が向上し、90%以上が利用可能となる。また、放電時のオーム抵抗による分極は非常に小さくなり、放電電圧の変化は小さくなる。二酸化マンガン乾電池では正極活物質の利用率は約30%であり、従つて1Ahに對して、 $\text{MnO}_2$  が  $3.24 \times \frac{10}{3} = 10.8(\text{g})$  必要であるが、酸化第二水銀を正極活物質に使用すると  $4.05 \times \frac{10}{9} = 4.5$

(9)で足りるわけである。また、本研究で示すように、この電極は開路平衡時においては、放電量にかかわらず、常に一定の状態が存在するため、開路電圧は常に一定となる特徴をもっている。

このように、酸化第二水銀・亜鉛乾電池の正極活物質である酸化第二水銀電極は優れた性能をもっているが、使用され始めてからの歴史が新しいため、その放電機構は解明されていない状態であり、放電機構を研究した報告はいまだ発表されていない。しかしながら、さらに、この電池を改良していくためには、当然、酸化第二水銀電極の放電機構を詳細に解明し、それに基づいて、研究をすすめていくことが必要である。本研究は、この目的より、カセイカリ溶液中での酸化第二水銀電極の放電機構を詳細に検討し、さらに、各種の微量不純物金属を活物質中に添加することにより、その充放電性能がいかに変化するかを調べた。

## 第2節 実験方法

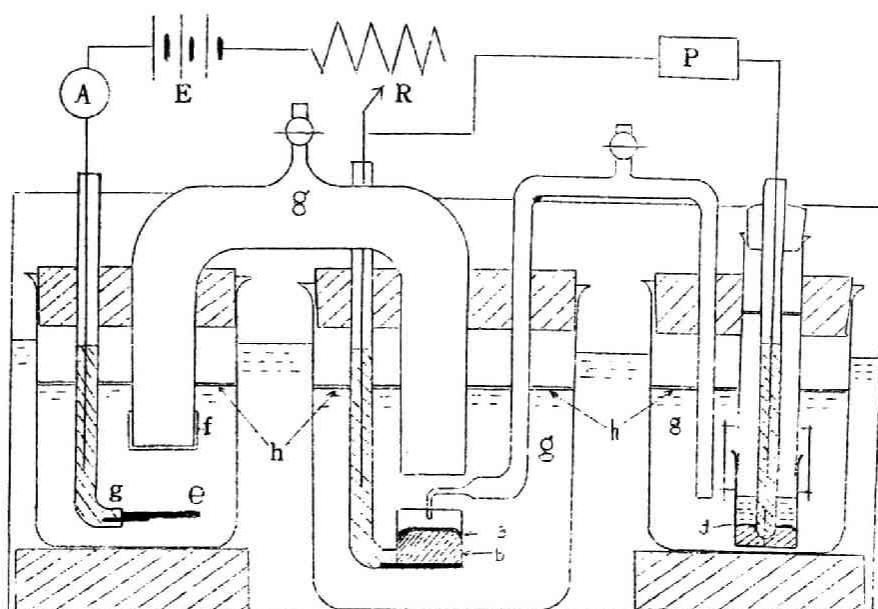
図3・1のような電解槽を使用し、各種の濃度、温度のカセイカリ溶液中での酸化第二水銀電極の挙動について調べた。

再現性のよい、しかも解析し易い結果を得るためには、実用の電池活物質を使用することはできない。すなわち、常に表面積、活物質の量を一定にすることができず、また、酸化第二水銀中で大きいオーム抵抗を伴い、しかも、活物質内部迄電解液が拡散し難く、溶液側での大きい拡散抵抗を伴う恐れがある。従つて、放電現象のみを単独にとりだすことが困難である。そのためには、どうしても薄い酸化第二水銀の膜を使用する必要がある。そこで、水銀表面をカセイカリ溶液中で陽極酸化することにより作製した酸化第二水銀の薄膜を電極として使用し、この薄膜電極の放電反応を解析した。

分光分析により不純物が観測されない純な水銀（3回蒸留を行なう）を使用し、この水銀表面を図3・1のような電解槽中で、放電反応に使用する電解液と同一の液中で6mAの電流（電極表面積3cm<sup>2</sup>）で陽極酸化して作製した酸化第二水銀の薄膜<sup>\*1</sup>を電極として

---

\*1 この薄膜はX線回折の結果、HgOのみよるなる。また、色は黄色を示し、いわゆる黄色酸化第二水銀である。この電極は動揺により著しく再現性が悪くなるため、静置の状態で充放電反応を行なう必要がある。

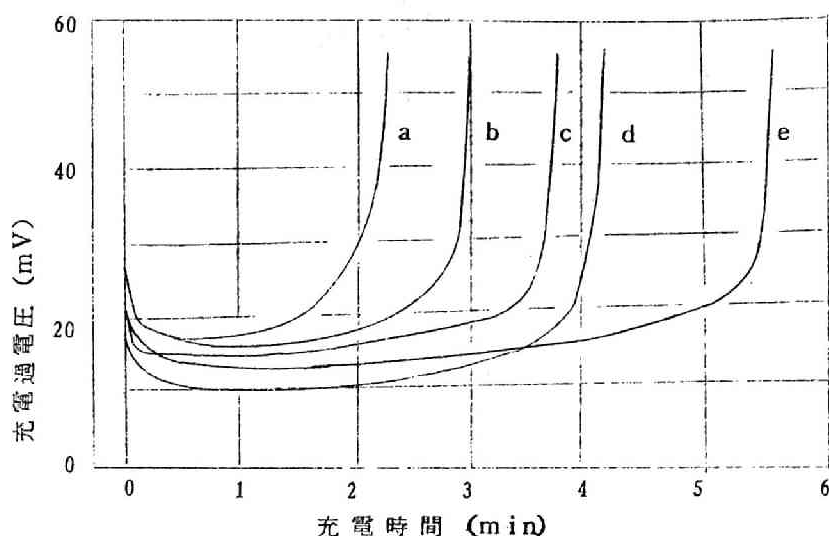


A:電流計, E:鉛蓄電池, R:抵抗, P:自記電位差計またはブラウン管オシロスコープ, a:酸化第二水銀電極(被験電極), b:水銀, c:ルギン毛管  
d:  $\text{Hg}/\text{HgO}/4.5\text{N KOH}$  照合電極, e: Pt 電極(相手極), f:セロファン隔膜, g, カセイカリ電解液, h:パラフィン

図3・1 酸化第二水銀電極の充放電試験に使用した電解槽の模型図

使用した。薄膜作成時の陽極酸化時間と充電過電圧は図3・2のような関係を示し、約10～20mVの過電圧領域で電位の平滑な部分が現われる。この部分では、自己放電が無視されるような条件を選べば、放電によって充電に使用した電気量の大部分が回収でき<sup>\*2</sup>、この電位領域では、定量的にHgがHgOに酸化されるものと思われる。さらに、陽極酸化を行なうと、電位は急昇し、つぎの電位領域に達し、酸素が発生するようになる。それ故、電位が急昇しはじめる寸前まで陽極酸化を行ない、その後、直ちに放電を行なつた。水銀表面に生成する酸化第二水銀薄膜の量は、図3・2のように、カセイカリ溶液の濃度の低下、温度の上昇により増大する結果を示した。この種酸化第二水銀薄膜では放電時

\*2 第3節で詳述するように、例えば30℃、4.5規定カセイカリ溶液中で1mAで放電した場合には充電電気量の96%が放電によって回収できる。100%回収できない大部分の電気量は放電中に自己放電によって消失したためと思われる。



	a	b	c	d	e
浴組成	4.5 N KOH	0.2 N KOH	4.5 N KOH	4.5 N KOH	0.2 N KOH
浴温 (°C)	10	10	30	50	30

図3・2 水銀表面を $6\text{ mA}$  ( $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ ) にて定電流充電した場合の過電圧変化

のオーム抵抗による電位降下 は殆ど観察されず再現性も極めて良好であつた。

また、微量添加不純物金属の影響を調べる目的に対しては、水銀中に金、銀、亜鉛、タリウム、インジウム、カドミウム、鉛、錫、ビスマスをそれぞれ単独に1モル%から0.01モル%の範囲で添加し、水銀アマルガムとしたものを図3・1の電極保持用の器（図中のb）の中に入れ、その表面を水銀を単独で使用する場合と同一の条件で陽極酸化して作製した酸化第二水銀薄膜を使用した。

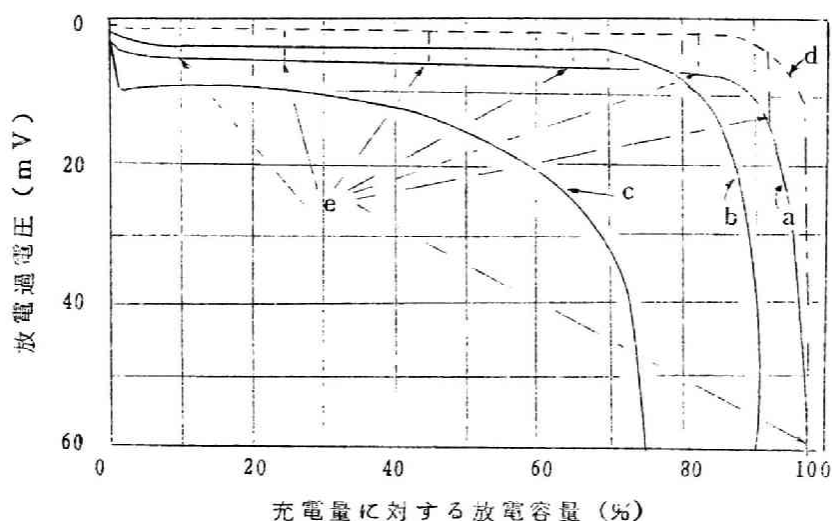
カセイカリ電解液は、水酸化バリウムを加えて、炭酸イオンを炭酸バリウムとして除去した後、窒素を通気し、窒素で飽和された状態で使用した。また、相手極で発生するガスの影響を避けるため、相手極は別の室におき、セロファン隔膜で両極の間を遮断した。

この種電解槽と電極とを使用し、外部に設けた鉛蓄電池より強制的に電流を流すことにより放電を行なつた。電位は $\text{Hg}/\text{HgO}/4.5$ 規定あるいは1規定カセイカリ照合電極

に対して、自記電位差計およびブラウン管オシロスコープ（内部インピーダンス  $5 \times 10^5 \Omega$ ）を使用して測定した。液間起電力およびルギン毛管と電極との間のオーム抵抗による電位降下は計算により補正した。

このようにして、放電時および開路時の電位の変化、放電電流と過電圧との関係、自己放電量などを測定した。

### 第3節 実験結果

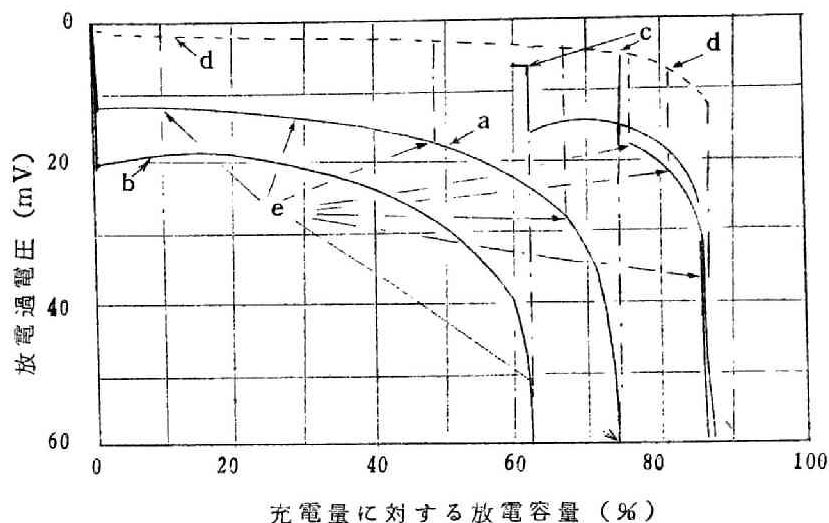


- a : 4.5 規定カセイカリ溶液（浴温  $30^\circ\text{C}$ ）中で、1 mA で放電
- b : 0.2 規定カセイカリ溶液（浴温  $30^\circ\text{C}$ ）中で、1 mA で放電
- c : 0.2 規定カセイカリ溶液（浴温  $30^\circ\text{C}$ ）中で、5 mA で放電
- d : a 条件で放電中、開路後平衡に達した後の各放電段階に対する電位を結んだ曲線
- e : この位置で開路にし、平衡時の電位を測定

図3・3 酸化第二水銀電極の定電流放電時の過電圧変化

図3・3に定電流放電曲線の代表例を示した。1 mA のような低電流放電では、その放電曲線は平滑であり、放電中、過電圧の変化は殆どない。また、カセイカリ濃度の増大、

放電電流密度の減少によつて酸化第二水銀の利用率は増大する。低電流放電によつても100%の利用率が得られないのは自己放電のためと思われる。5mAという高電流放電では、利用率は75%となり、著しく悪くなる<sup>\*3</sup>。しかし、この未利用の酸化第二水銀は図3・4のように放電終了後、開路にし、電位が十分に安定した後、1mAという低い電流

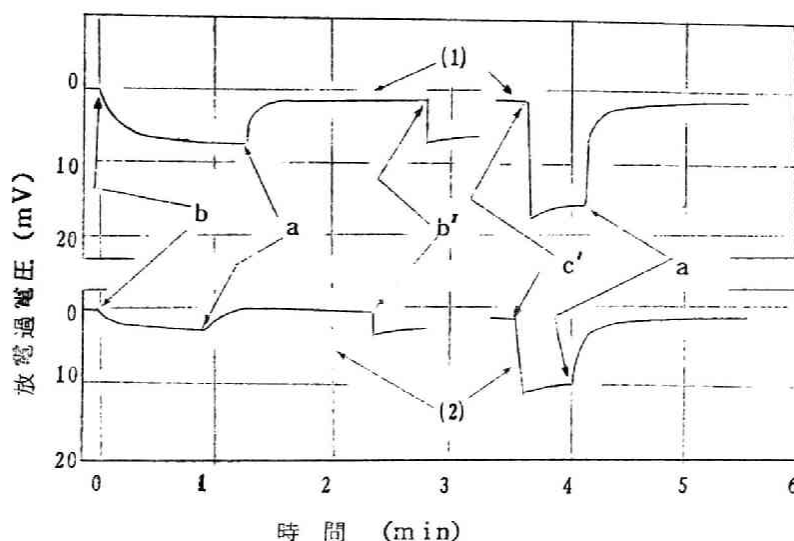


- a: 0.2 規定カセイカリ溶液 (浴温 30℃) 中で, 5mA で放電
- b: 0.2 規定カセイカリ溶液 (浴温 30℃) 中で, 10mA で放電
- c: a あるいは b 条件で放電終了後, 1mA で放電
- d: a 条件で放電中, 開路後平衡に達した後の各放電段階に対する電位を結んだ曲線
- e: この位置で開路にし, 平衡時の電位を測定

図3・4 酸化第二水銀電極の高電流放電時の過電圧変化

• 3 放電時の電位が急落した状態においても 5mA 以上の高電流で放電した場合には、水銀表面には黄色の酸化第二水銀が残存するのが肉眼的に観察され、未利用の酸化第二水銀が電極面に残存していることを示す。一方、低電流放電の場合には（例えば、30℃ 4.5 規定のカセイカリ溶液中で 1mA で放電）図3・3に示されているように約96%の電気量が回収できた。この場合、放電が終了した状態においては電極面上に黄色の酸化第二水銀は観察されず、しかも更に低電流（例えば 0.1mA）で放電した場合に回収される電気量は1%以下であつた。従つて、低電流放電の場合、酸化第二水銀が100%利用できなかった原因は、主に放電中における自己放電のためと思われる。

で放電することにより幾分利用される。すなわち、この事実は、高電流放電では未利用の酸化第二水銀活物質が放電終了後も残存することを意味する。図3・3，図3・4中の点線は、開路平衡時に到達する電位が、放電量によつていかに変化するかを示したものである。放電の進行につれて開路平衡時に到達する電位は徐々に降下する。しかも、その降下する割合は放電電流の増大とともに著しく大となる。



a：この位置で開路にする。

b：充電後直ちに1mAで放電

b'：僅かに放電した電極を1mAで放電

c'：僅かに放電した電極を5mAで放電

(1) 4.5規定カセイカリ溶液（浴温10℃）中で放電した場合

(2) 0.2規定カセイカリ溶液（浴温30℃）中で放電した場合

図3・5 定電流放電時の電位変化および開路時の電位変化

図3・5に、定電流放電時の電位変化および開路時の電位変化を示した。充電後、最初の放電時における電位変化および開路時の電位変化は数secから1min程度で成長または回復する変化のみを示し、オーム抵抗に起因すると思われる瞬間的な変化は現われない。一度放電した後、開路にし、さらに放電を行なう場合には必ず過電圧の極大が現われた。

つぎに、定電流放電を行ない、放電反応が平衡状態に達した状態での過電圧と放電電流



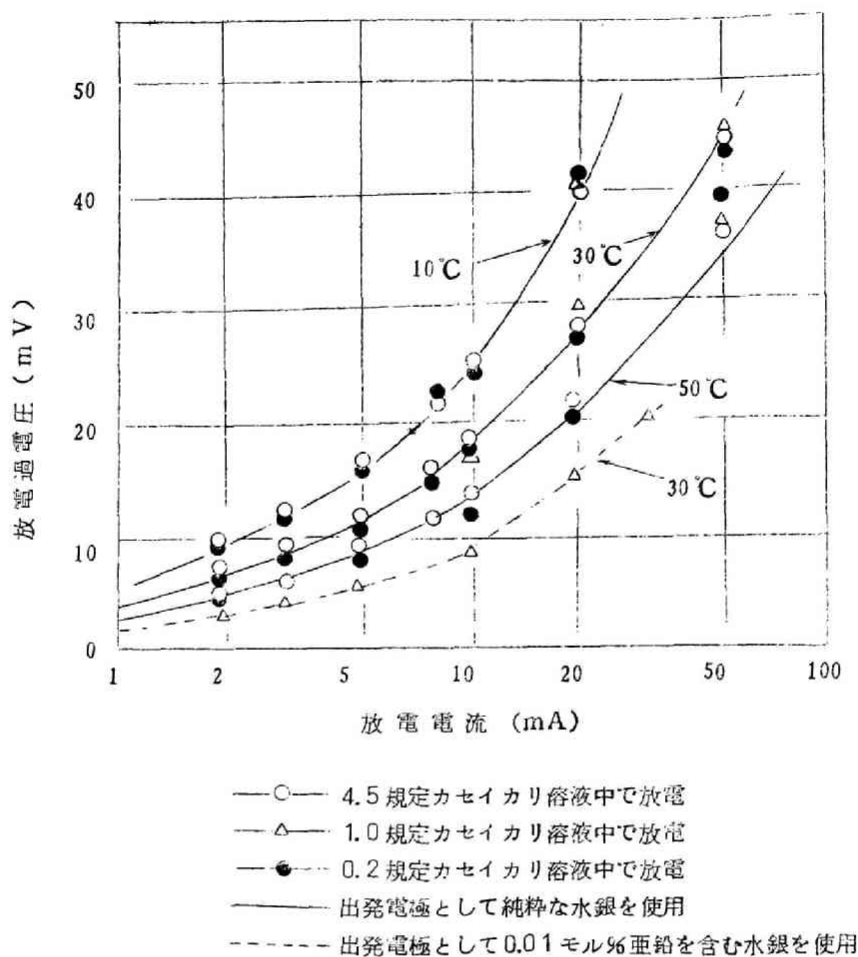


図3・6 各種電解液々温に対する定電流放電時の放電電流と過電圧との関係

との間の関係を測定した。その結果を図3・6に示す。放電過電圧はカセイカリ溶液の濃度にはあまり影響されず、電解液温度によつて著しく影響を受けることがわかる。すなわち、電解液温度の上昇により過電圧は著しく低下する。しかし、電解液濃度の減少による過電圧の低下は温度による影響に比べると僅かである。また、放電過電圧と放電電流との間の関係は、電解液温度を変化させても殆ど同一の傾向を示し、放電電流が増大するにつれて、過電圧は著しく増大し、限界電流を示すようになる。

また、電極中に不純物を添加することにより、放電過電圧を変化させることができる。図3・6には、亜鉛を添加した場合を例にして示したが、亜鉛を電極中に添加することに

より著しく過電圧を低下させることができる。この現象については第3章第5節不純物の影響の項で詳述する。

## 第4節 考 察

### 1. 放電時における酸化第二水銀電極の平衡電位

図3・3、図3・4にみられるように、放電の進行とともに開路時の平衡電位は徐々に降下する。また、高電流放電では酸化第二水銀活物質の利用率は非常に悪い。すなわち、放電時電位が急落する状態においても未利用の酸化第二水銀が電極面上に存在しているものと思われる。この未利用の活物質は電極を開路にした後、電解液中に放置することにより、再び利用することが可能であることがわかった。また、図3・5にみられるように、開路時および閉路時の電位変化には瞬間的な変化が現われず、比較的遅い変化のみが観察され、放電時の分極は化学分極かあるいは濃度分極によつて起るものと思われる。これらの現象は次に示すような原因により起つたものと思われる。

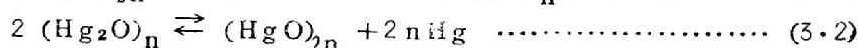
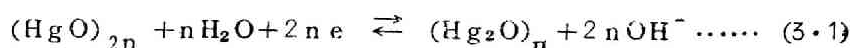
酸化第二水銀電極の放電においては、直接Hgが生成するのではなく、その中間に何らかの生成物が生成し、これの分解によつてHgが生成する。すなわち、HgOとその中間生成物が固溶体をつくるために、平衡電位の放電に伴う降下が観察され、また、この中間生成物が電極面に蓄積されるために、高電流放電での利用率が低下したものと思われる。また、図3・5にみられたような、放電の閉路時および開路時の遅い電位変化はこの中間生成物の蓄積および崩壊によつて現われるものと思われる。閉路時に現われる過電圧の極大は、放電後開路にした後、残存する不動態化した中間生成物または放電生成物であるHgが電極表面を覆い、そのため、この中間生成物層またはHg層を通して、反応が進行しなければならないことに起因するものと思われる。

図3・6より、放電電流の対数と過電圧の間には直線関係が成立しないが、放電電流の増大に対して過電圧の上昇する傾向は、電解液温度の変化に対して、同様な傾向を示すことがわかった。また、電解液として使用したカセイカリ溶液の濃度の変化によつては過電圧は影響を受けず、放電反応の律速段階はカセイカリ溶液中の $\text{OH}^-$ とは無関係であることがわかった。図3・6によると、過電圧が急昇する迄のTafel式の勾配は、活性化過電圧、濃度過電圧に起因すると考えるよりもむしろ小さい勾配を示し、他に過電圧の原因をもとめる

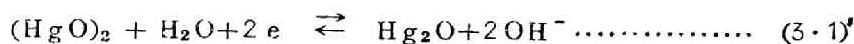
べきであることがわかる。

これらの結果をもとにして、酸化第二水銀電極の放電反応においては中間生成物が生成し、これの崩壊によつて最終的に  $\text{Hg O}$  は  $\text{Hg}$  に変化すると仮定する。また、中間的な状態として酸化第二水銀の結晶格子中の  $\text{Hg}^{2+}$  の一部が  $\text{Hg}^+$  に還元され、還元量に相当するだけの  $\text{O}^{2-}$  が水と反応して  $\text{OH}^-$  となり、電解液中に逸散した状態のものを仮定する。これは、酸化第二水銀結晶格子中の  $\text{Hg O}$  の一部が  $\text{Hg}_2\text{O}$  となり、中間的な状態として  $\text{Hg O}$  中に  $\text{Hg}_2\text{O}$  が固溶体として混入している場合と同一の状態を示すものである。この  $\text{Hg}_2\text{O}$  は酸化第二水銀結晶格子中に固溶体として存在するため、非常に不安定な状態にあるものと思われる。従つて、この  $\text{Hg}_2\text{O}$  は不均一化反応によつて  $\text{Hg O}$  と  $\text{Hg}$  に分解すると仮定できる。すなわち、 $\text{Hg O}$  は放電によつて最終的に  $\text{Hg}$  に変化するわけである。

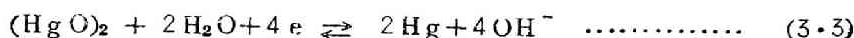
これを模型的に示したのが図3・7(A)である。酸化第二水銀は分子式では  $\text{Hg O}$  で示されるが、結晶学的には  $\text{Hg}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  が交互に三次元的に並んだものである。この図では6個の  $\text{Hg}^{2+}$  のうち2個が  $\text{Hg}^+$  に変化し、この単位体2個が不均一化反応によつて酸化第二水銀結晶と水銀とに分解していく過程を示した。実際には、結晶中には  $\text{Hg}^{2+}$  は無限に存在するわけである。この図からもわかるように、結晶学的には中間生成物を  $(\text{Hg}_2\text{O})_n$  で示した場合酸化第二水銀は  $(\text{Hg O})_{2n}$  なる形で示されるべきである。従つて図3・7(A)に示された反応は次式で示すことができる。



ここで  $n$  は省略しても差し支えないから、

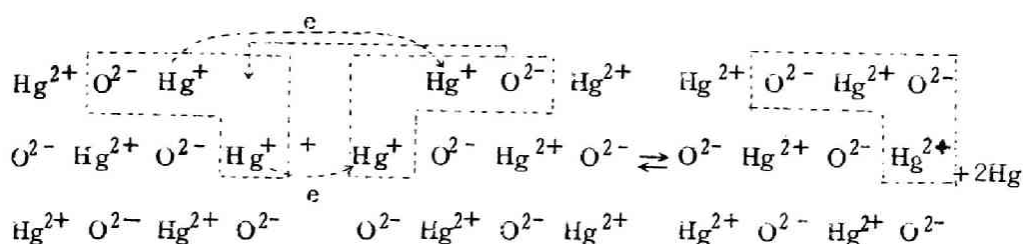
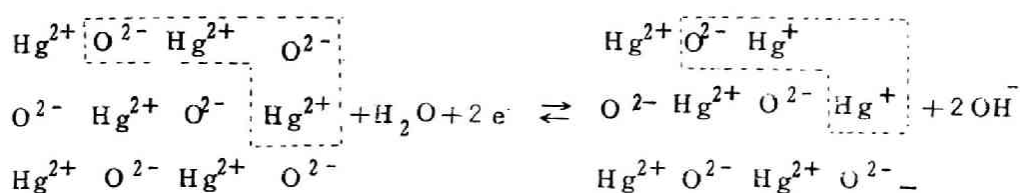


それ故、全反応は (3.1)' 式  $\times 2$  + (3.2)' 式より (3.3) 式ようになる。

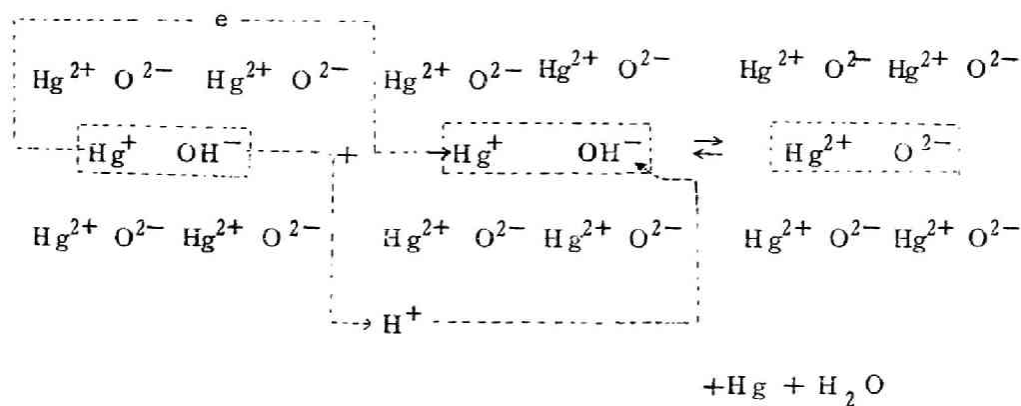
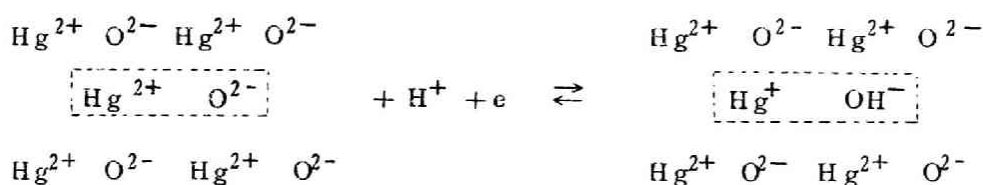


(3.3) 式は三宅<sup>6)</sup>が示した、 $\text{Hg O}$  は放電によつて  $\text{Hg}$  に変化するという反応過程と一致する \*4。この反応の平衡電位は  $(\text{Hg O})_2$  と  $\text{Hg}_2\text{O}$  が固溶体として存在すると仮定し、固溶体に対しても Nernst が電解液に対して求めたと同様な平衡電位の理論が成立すると仮定すれば、(3.4) 式で示すことができる。

$$E = E_0^{(1)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{(\text{Hg}_2\text{O})}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} \cdot a_{(\text{Hg O})_2}} \dots\dots\dots (3.4)$$



(A)



(B)

図3・7 酸化第二水銀電極の放電機構の模型図

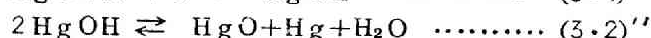
こゝで、(3・1)' 式の反応によつて電極の表面に生成する  $\text{Hg}_2\text{O}$  のモル分率を  $L$  とすれば、電極表面での  $(\text{HgO})_2$  のモル分率は  $1-L$  となるから、(3・4) 式は (3・5) 式のように表わされる。

$$E = E_0^{(1)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{Hg}_2\text{O}})^{1/2}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{L}{1-L} \dots\dots\dots (3 \cdot 5)$$

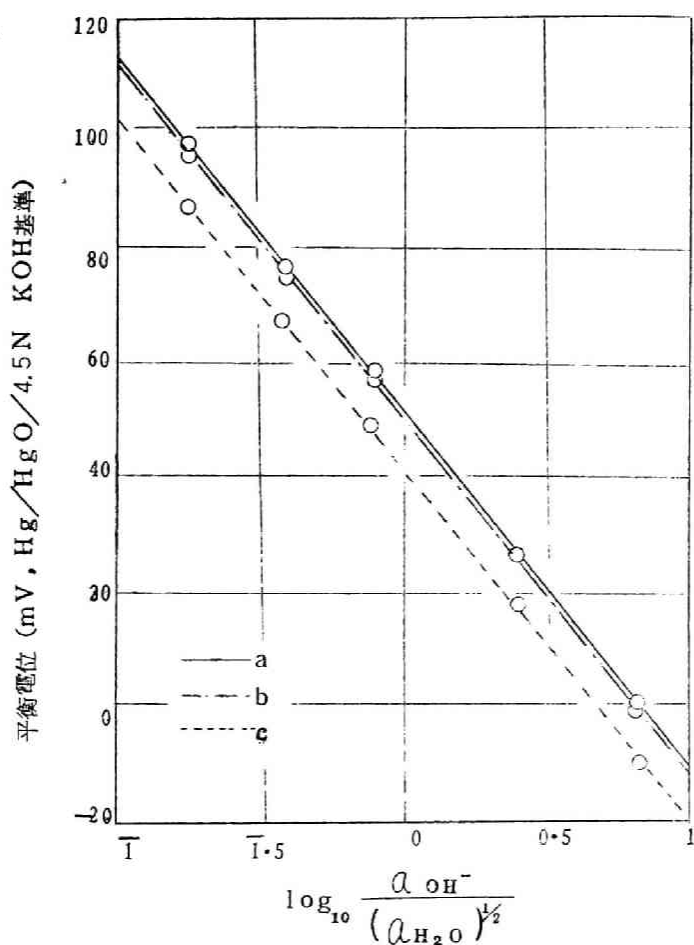
ここで、充電終了時においては、 $L/1-L$  が一定であると仮定すれば、(3・5) 式は (3・6) 式のようになる。

$$E = E_0^{(2)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{Hg}_2\text{O}})^{1/2}} \dots\dots\dots (3 \cdot 6)$$

\* 4 (3・1)', (3・2)' 式で示された放電反応においては中間生成物として  $\text{Hg}^+$  のつくる酸化物として一般によく知られている酸化第一水銀 ( $\text{Hg}_2\text{O}$ ) を考えた。一方二酸化マンガン電極、過酸化ニッケル電極の放電時には放電の途中で水酸化物を生成する。すなわち、前者は  $\text{MnOOH}$  を後者は  $\text{NiOOH}$  を生成する。酸化第二水銀電極の放電時においても、これら電極の挙動より類推して  $\text{Hg}^+$  のつくる水酸化物である  $\text{HgOH}$  を中間生成物として考えることも可能と思われる。この場合は図 3・7 (B) に示されているように酸化第二水銀の結晶格子中の  $\text{Hg}^{2+}$  が  $\text{Hg}^+$  に還元され、その量だけ  $\text{H}^+$  が電解液中より結晶格子中に導入され、結晶が崩壊していくと考えられる。このようにして生成した  $\text{HgOH}$  は酸化第二水銀中に固溶体として存在し、非常に不安定であるため不均一化反応によつて  $\text{HgO}$  と  $\text{Hg}$  に分解する。すなわち、この反応は次式で示すことができる。



この場合、電極表面での  $\text{HgOH}$  のモル分率を  $L$  で示すと  $\text{Hg}_2\text{O}$  を中間生成物として考えた場合と同一の結果を得ることができる。すなわち、(3・5) 式、(3・6) 式、(3・7) 式、(3・8) 式 (3・15) 式と同一の式を得ることができる。これは (3・1)'' 式は (3・1)' 式  $\times 2$  と電気化学的には等価であり、(3・2)'' 式は (3・2)' 式と反応速度論的には全く同一の理論式があてはまるからである。従つて、放電反応を理論的に考察する場合には、中間生成物として  $\text{Hg}_2\text{O}$ 、 $\text{HgOH}$  のいずれを考えても差し支えない。また、以下の実験結果よりもわかるように、中間生成物は不安定でしかも電極面での存在量がごく微量であり、生成物自体も結晶構造的に非晶質化している状態にあるものと思われる。従つて中間生成物を確認することは不可能であり、X線回折によつては中間生成物は確認できなかった。従つて、中間生成物が  $\text{Hg}_2\text{O}$  であるか  $\text{HgOH}$  であるかは現在の段階では不明であるが、先きに述べたように、いずれを中間生成物と考えても、理論的考察には何ら差し支えないので、ここでは中間生成物は  $\text{Hg}_2\text{O}$  であるとして理論を展開する。



- a : 6 mA で充電終了後  
b : 1 mA で 20 % 放電後  
c : 1 mA で放電終了後

図 3・8 浴温 30℃ における  $\log_{10} \frac{a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}$  と平衡電位との関係

図 3・8 に、酸化第二水銀電極の平衡電位のホウ酸カリ濃度による変化を示す。図中の実線は酸化第二水銀電極を酸素が発生する状態まで充電した電極での平衡電位を鎖線は 20 % 放電を行なった電極での平衡電位を示す。酸化第二水銀電極の平衡電位は  $\log_{10} \left\{ \frac{a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}} \right\}$  に対して直線関係を示し、20 % 放電を行なった電極での平衡電位は活量 1

の変化に対して62 mVの勾配を示し、(3・6)式の理論勾配60 mVとかなりよい一致をみた。充電後および放電末期の電極においても平衡電位は活量1の変化に対して約63～60 mVの勾配を示し、(3・6)式の理論勾配とかなりよい一致をみた。酸化第二水銀電極の平衡電位は、放電電位が急落する放電末期をのぞいて、カセイカリ溶液の濃度さえ一定であれば、放電量に関係なく、数mVの範囲では、一定の値を示す。ところが、放電後、電位が急落した後の平衡電位は図3・8のように平衡電位は約10 mV負の方向に偏倚する。これは、放電末期においては未分解の中間生成物が平衡時においては、かなり多く電極中に存在するが、その量は電解液中のOH<sup>-</sup>の濃度変化によつては影響を受けないことを示す。第2章第6節1.で述べたカドミウム電極の平衡電位とはこの点を異にするのである。すなわち、カドミウム電極放電時に生成する中間生成物の崩壊はカセイカリ溶液に溶解することにより促進されるため、電極表面に存在する中間生成物の量はカセイカリ濃度と密接な関係をもつていた。ところが、酸化第二水銀電極の放電時に生成する中間生成物は(3・2)式に従つて崩壊するため、OH<sup>-</sup>の濃度とは無関係に崩壊するのである。

## 2. 酸化第二水銀電極放電時の過電圧

酸化第二水銀電極放電時の過電圧について、詳細に検討してみよう。一定濃度のカセイカリ溶液中での放電においては、酸化第二水銀電極の放電電位は、(3・5)式において、 $a_{\text{OH}^-}$  および  $a_{\text{Hg}_2\text{O}}$  が一定であるから、(3・7)式で示すことができる。

$$E = E_0^{(3)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{L}{1-L} \quad \dots\dots\dots (3 \cdot 7)$$

従つて、放電時の過電圧、分極の成長、開路時の分極の崩壊は(3・7)式の $\frac{L}{1-L}$ の変化として吉沢、Vosburgh<sup>7)</sup> が酸溶液中における二酸化マンガン電極の放電機構に対して求めた方法と同様な方法で理論的に解析することができる。

### i) 開路時の分極の崩壊

放電によつて生成した中間生成物であるHg<sub>2</sub>Oは(3・2)'式に従つて崩壊すると仮定し、(3・2)'式の正逆両方向の速度恒数をそれぞれk<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>とすれば、Hg<sub>2</sub>Oの崩壊速度は(3・8)式で示される。

$$-\frac{dL}{dt} = k_1 L^2 - k_2 (1-L) \quad \dots\dots\dots (3 \cdot 8)$$

平衡状態では  $-\frac{dL}{dt} = 0$  であり、また開路後平衡になった状態での電極表面の  $Hg_2O$  のモル分率を  $L_e$  で表わすと、平衡状態では  $L = L_e$  となり、また、 $L_e$  は極めて小さいと仮定すれば\*<sup>5</sup>、平衡状態では (3・9) 式が成立する。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1-L_e}{L_e^2} \cong \frac{1}{L_e^2} \dots\dots\dots (3 \cdot 9)$$

(3・8) 式を積分し、それに (3・9) 式を代入、さらに  $L_e^2$  を  $L$  に対して無視すれば (3・10) 式を得る。

$$\ell n \frac{L+L_e}{L-L_e} = t \sqrt{(k_2)^2 + 4 k_1 k_2} + C_1 \dots\dots\dots (3 \cdot 10)$$

$C_1$  : 積分常数

(3・10) 式の左辺に 1 を加減し、 $1 \pm L_e \doteq 1$  とし、 $K_1 = \sqrt{(k_2)^2 + 4 k_1 k_2}$  とすれば、(3・11) 式を得る。

$$\ell n \frac{\frac{1}{L_e} + \frac{1-L}{L}}{\frac{1}{L_e} - \frac{1-L}{L}} = K_1 t + C_1 \dots\dots\dots (3 \cdot 11)$$

一方、放電時の電極電位は (3・7) 式により、 $L$  と  $(1-L)$  の比によって決定される。分極安定状態では  $L = L_p$ 、 $E = E_p$ 、開路平衡状態では  $L = L_e$ 、 $E = E_e$ 、また、開路後の時間に対する電位の増加を  $\Delta E = E - E_p$ 、放電過電圧を  $\Delta E_e = E_e - E_p$  とおくと、(3・7) 式より、(3・12) 式および (3・13) 式を得る。

$$\Delta E_e = \frac{RT}{F} \cdot \ell n \left[ \frac{1-L}{L} \cdot \frac{L_p}{1-L_p} \right] \dots\dots\dots (3 \cdot 12)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_e &= \frac{RT}{F} \cdot \ell n \left[ \frac{1-L_e}{L_e} \cdot \frac{L_p}{1-L_p} \right] \\ &\cong \frac{RT}{F} \cdot \ell n \frac{L_p}{L_e (1-L_p)} \dots\dots\dots (3 \cdot 13) \end{aligned}$$

---

\* 5 平衡電位が放電量にかかわらず殆ど一定であり、しかも中間生成物が X 線回折によつては確認できないことより、 $L_e$  は 1 に比べて極めて小さいものと思われる。



(3・11) 式, (3・12) 式および (3・13) 式より (3・14) 式を得る。

$$\ell n \left[ \frac{(a+b)}{(a-b)} \right] = K_1 t + \ell n \left[ \frac{(a+1)}{(a-1)} \right] \dots\dots\dots (3・14)$$

$$\text{但し, } a = \exp \left[ \frac{(\Delta E_e) \cdot F}{RT} \right]$$

$$b = \exp \left[ \frac{(\Delta E) \cdot F}{RT} \right]$$

開路時の電位の時間に対する変化は (3・14) 式に従って決定される。

i) 放電時の分極の成長

放電初期における電極表面での低級酸化物の増加速度  $\frac{dL}{dt}$  は, その生成速度を  $k'I$  で表わすと, (3・8) 式と組み合わせて (3・15) 式で表わすことができる。

$$\frac{dL}{dt} = k'I - k_1 L^2 + k_2 (1-L) \dots\dots\dots (3・15)$$

定電流放電において分極が安定した状態では,  $\frac{dL}{dt} = 0$  であり, この時  $L = L_p$  とすれば (3・15) 式は (3・16) 式のようになる。

$$k'I = k_1 L_p^2 + k_2 L_p - k_2 \dots\dots\dots (3・16)$$

従つて, (3・15) 式は (3・17) のように書きかえられる。

$$\frac{dL}{dt} = k_1 (L_p - L) \cdot (L_p + L + \frac{k_2}{k_1}) \dots\dots\dots (3・17)$$

(3・17) 式を積分すると, (3・18) 式を得る。

$$\frac{1}{2 L_p + k_2/k_1} \ell n \frac{L_p + L + k_2/k_1}{L_p - L} = k_1 t + C_2 \dots\dots\dots (3・18)$$

$C_2$  : 積分常数

ここで,  $k_2/k_1$  は一般に極めて小であると考えられる。従つて,  $k_2/k_1 \approx 0$  であり, また,  $t=0$  において  $L=L_i$  とし,  $\Delta E_i = E_i - E$ ,  $\Delta E_p = E_i - E_p$  とおくと, (3・18) 式は (3・19) 式のようになる。

$$\ell_n \frac{2L_i / (1-L_i) + \exp \left\{ - \frac{(E_i) \cdot F}{RT} \right\} + \exp \left\{ - \frac{(E_p) \cdot F}{RT} \right\}}{\exp \left\{ - \frac{(E_i) \cdot F}{RT} \right\} - \exp \left\{ - \frac{(E_p) \cdot F}{RT} \right\}} \\ = 2k_1 L_p t + \ell_n \frac{L_p + L_i}{L_p - L_i} \dots\dots\dots (3.19)$$

(3.19) 式で  $L_i$  は小さいと考えられるから,  $2L_i / (1-L_i)$  を無視すれば (3.20)

式を得る。

$$\ell_n \left( \frac{(c+d)}{(c-d)} \right) = 2k_1 L_p t + \ell_n \left( \frac{L_p + L_i}{L_p - L_i} \right) \dots\dots\dots (3.20)$$

$$\text{但し, } c = \exp \left( \frac{-(E_i) \cdot F}{RT} \right)$$

$$d = \exp \left( \frac{-(E_p) \cdot F}{RT} \right)$$

放電時の電位の時間に対する変化は (3.20) 式に従って決定される。

ii) 定電流放電時の放電電流と過電圧の関係

(3.15) 式において, 分極が安定した状態では,  $\frac{dL}{dt} = 0$ , 従って, 電流  $I$  は (3.21) 式で示される。

$$I = K_1 L_p^2 - K_2 (1-L_p) \dots\dots\dots (3.21)$$

$$\text{但し, } K_1 = k_1 / k', \quad K_2 = k_2 / k'$$

(3.13) 式を変形すると (3.22) 式を得る。

$$L_p = \frac{1}{1 + \left[ \frac{(1-L_e)}{L_e} \right] \exp \left[ - \frac{(E_e) \cdot F}{RT} \right]} \dots\dots\dots (3.23)$$

(3.21) 式と (3.22) 式を組み合わせると, (3.23) 式を得る。

$$I = \frac{K_1}{\left\{ 1 + \left[ \frac{(1-L_e)}{L_e} \right] \exp \left[ - \frac{(E_e) \cdot F}{RT} \right] \right\}^2}$$

$$- \frac{K_2 \left\{ (1-L_e)/L_e \right\} \exp \left\{ -(\Delta E_e) \cdot F/RT \right\}}{1 + \left\{ (1-L_e)/L_e \right\} \exp \left\{ -(\Delta E_e) \cdot F/RT \right\}} \dots\dots\dots (3.24)$$

開路平衡状態においては (3.25) 式が成立する。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1-L_e}{L_e^2} \dots\dots\dots (3.25)$$

$L_e/(1-L_e) \ll \exp \left\{ -(\Delta E_e) \cdot F/RT \right\}$  であるとする、(3.24) 式と

(3.25) 式より (3.26) 式を得る。

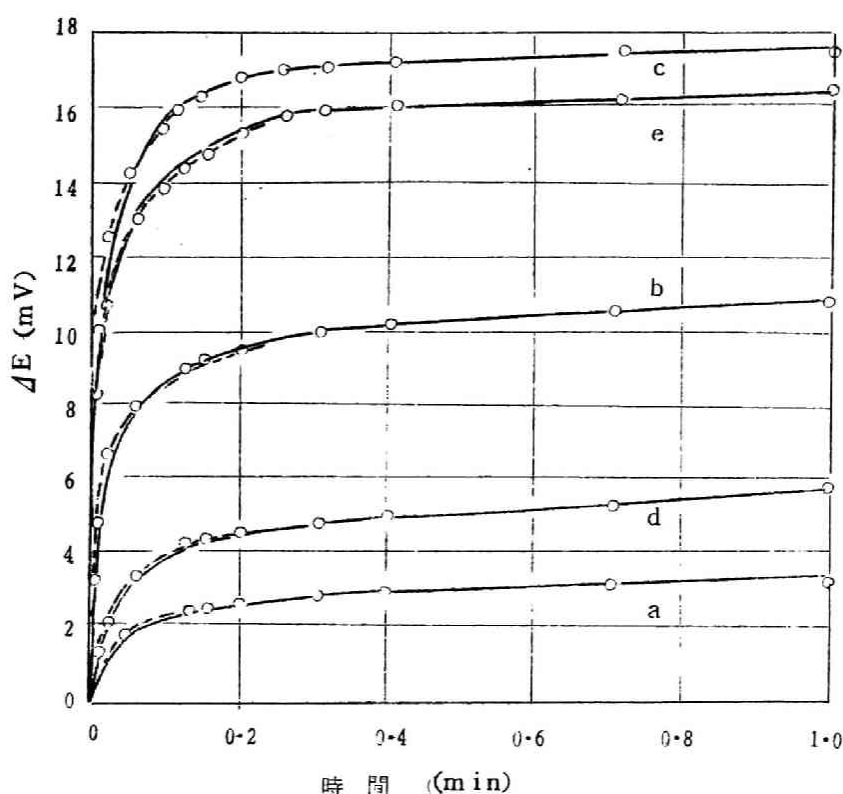
$$I = \frac{K_2}{1-L_e} \exp \left\{ \frac{2F \cdot (\Delta E_e)}{RT} \right\} - K_2 \dots\dots\dots (3.26)$$

放電電流と過電圧との間には (3.26) 式の関係が成立する。

(3.1) 式および (3.2) 式に従って放電が進行し、放電の律速段階は (3.2) 式の反応であると仮定して、解析を行なった結果、開路時の分極の崩壊、放電時の分極の成長、および放電電流と過電圧の関係に対して、それぞれ (3.14) 式、(3.20) 式および (3.26) 式の理論式を得ることができた。そこで、実測値に対して (3.14) 式、(3.20) 式および (3.26) 式を適用した。その結果が図 3.9、図 3.10 および図 3.11 である。

開路時の過電圧の回復は図 3.9 に示されているように、いずれの電流での放電においても、実測値が 0.1 min 以内の部分で理論曲線より僅かに偏倚する以外は、理論値とかなりよい一致をみた。すなわち、この事実は、本研究で仮定した酸化第二水銀電極の放電機構が妥当であることを示すものと思われる。

開路時の過電圧の成長は図 3.10 の a, c 曲線に示されているように、十分に充電した後の電極の使用では実測値は理論値とかなりよく一致する。しかし、僅かに放電を行ない、電極表面に Hg が析出した状態になったものでは、図 3.10 の b', c' 曲線に示されているように、放電開始時に過電圧の極大を示し、理論曲線より著しく偏倚する。これは、(3.2) 式に従って、放電時 Hg が生成し、この Hg が電極表面を覆うため、H<sub>2</sub>O あるいは OH<sup>-</sup> の電極面への供給あるいは逸散が困難となり、(3.1)' 式の反応抵抗が著しく大となったものと思われる。従って、放電を行なつて、この Hg を電極面より、除

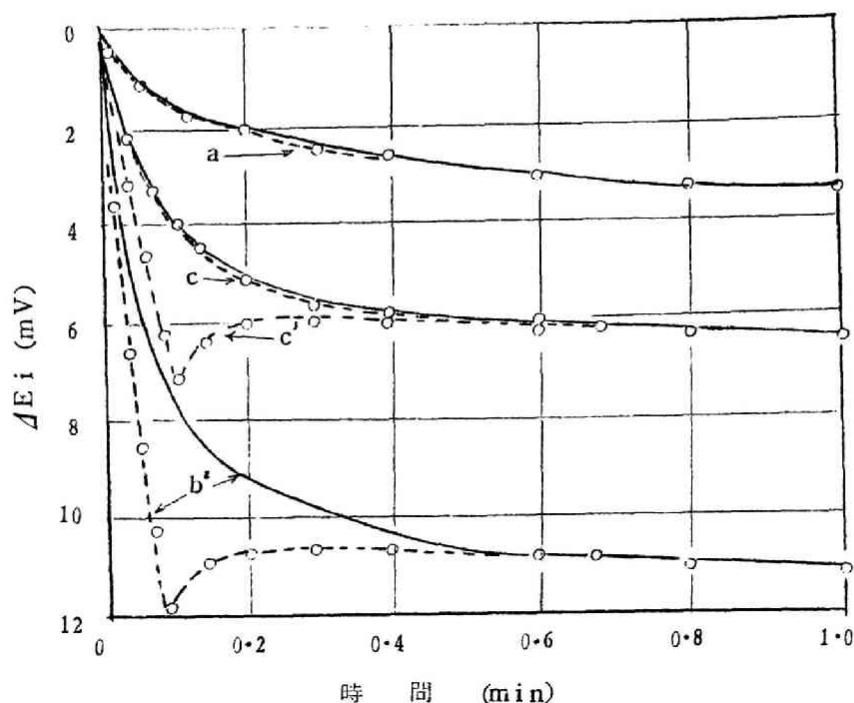


- (3.14) 式より計算した理論曲線  
 ---○--- 実測値
- a: 30°C, 0.2 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電後
  - b: 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 5 mA で放電後
  - c: 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 10 mA で放電後
  - d: 10°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電後
  - e: 10°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 5 mA で放電後

図3.9 開路時の過電圧の回復

去した後は理論曲線上にのるべきであり、図3.10のb', c' 曲線に示されているように、過電圧の極大を過ぎた後は実測値は理論曲線上にのようになる。

図3.11は  $I$  と  $\exp \left[ \frac{2F \cdot (\Delta E_e)}{RT} \right]$  の間に直線関係が成立することを示し、先きに示した仮説の妥当性を示す。図3.11より  $K_2$  および  $(1 - L_e)$  の近似値を求めることができる。図3.11の直線はすべて  $\exp \left[ \frac{2F \cdot (\Delta E_e)}{RT} \right]$  軸の1の近



—— (3.20)式より計算した理論曲線

-○- 実測値

a: 充電後直ちに30°C, 0.2規定カセイカリ溶液中で1mAで放電

b': 僅かに放電した電極を30°C, 0.2規定カセイカリ溶液中で5mAで放電

c: 充電後直ちに10°C, 4.5規定カセイカリ溶液中で1mAで放電

c': 僅かに放電した電極を10°C, 4.5規定カセイカリ溶液1mAで放電

図3・10 閉路時の過電圧の成長

傍を通っており,  $1 - Le \approx 1$ であることを示す。すなわち, 平衡時においては電極表面には殆ど中間生成物は存在しないことを示す。また,  $K_2$  は温度の上昇とともに大となり, 反応速度が温度の上昇とともに増大するという定性的結果とよく一致する。図3・11より各温度に対する $K_2$ を求め,  $\ln K_2$ と $1/T$ との関係を求めたのが図3・12である。 $\ln K_2$ と $1/T$ の間には図3・12のような直線関係が成立し, この直線の勾配より得られるArrheniusの常数值は5.41 Kcal/molであつた。この値は拡散過程よ

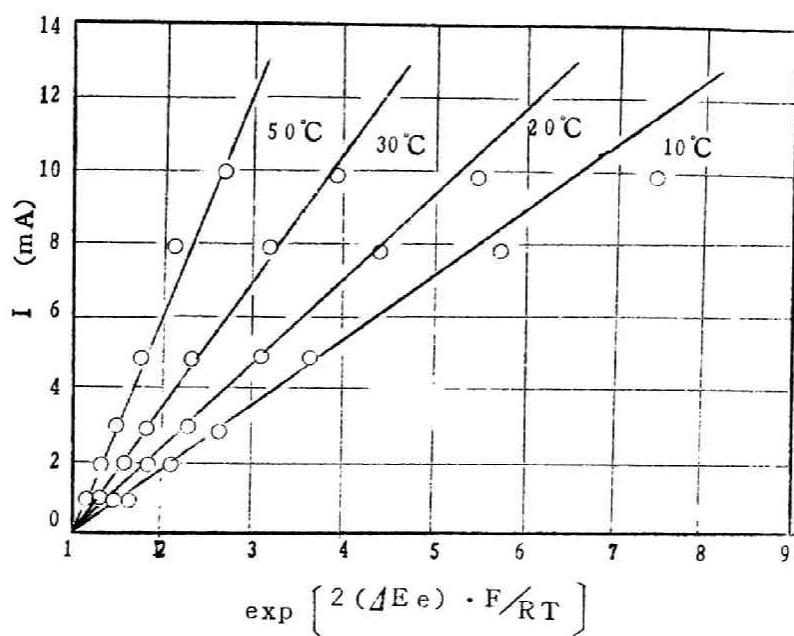


図 3・11 4.5 規定カセイカリ溶液中での各種電解液々温に対する  $\exp \left[ 2 (\Delta E_e) \cdot F / RT \right]$  と放電電流の関係

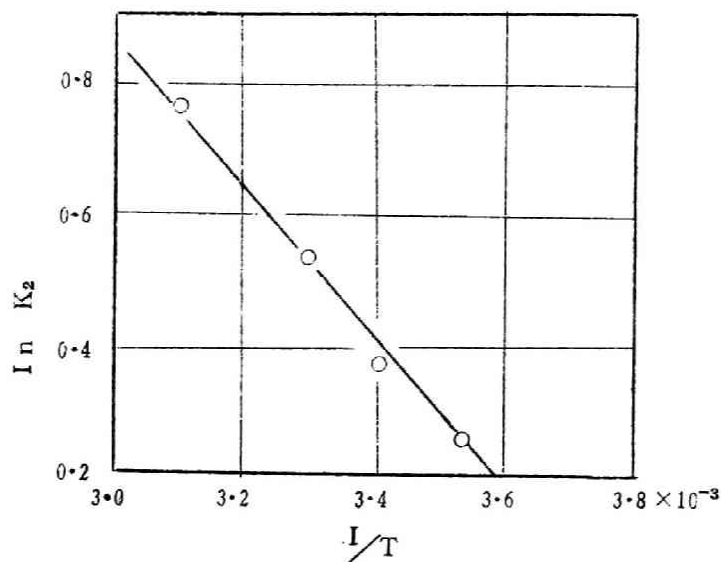


図 3・12 4.5 規定カセイカリ溶液中での放電に対する  $I/T$  と  $\ln K_2$  との関係

りもむしろ化学反応に近い値であり，(3・2)式のような化学反応が律速段階であることを示す。図3・6に示したように，放電過電圧は電解液中の $\text{OH}^-$ の濃度の変化によつて殆ど影響を受けない。すなわち，Arrheniusの常数値は電解液中の $\text{OH}^-$ の濃度によつては殆ど変化せず，中間生成物の分解反応は $\text{OH}^-$ とは無関係であることを示し，(3・2)式の仮定が正しかつたことを示す。

これらの結果より，酸化第二水銀電極放電時の過電圧は放電時電極表面へ蓄積する中間生成物である $\text{Hg}_2\text{O}$ の崩壊速度の遅れによつて生ずることが説明された。

〔記号〕

I：電流

L：電極表面における，中間生成物のモル分率

E：放電電位

t：時間

$k_1, k_2, K_1, K_2$ ：反応速度定数

$\lambda$ ：活量，添字は物質を示す。

$C_1, C_2$ ：積分定数

添字 p, e および i：それぞれ分極後安定状態，開路後平衡状態および放電開始前の状態を示す。

## 第5節 不純物の影響<sup>2)</sup>

第3章第4節で述べたように，酸化第二水銀電極の放電反応は中間生成物の生成を通して進行する。すなわち，放電時にはまず最初に $\text{Hg}_2\text{O}$ あるいは $\text{HgOH}$ が生成し，次いでこの中間生成物が不均一化反応によつて $\text{HgO}$ と $\text{Hg}$ に分解して反応が進行する。従つて，中間生成物の生成反応あるいは不均一化反応を促進する不純物を酸化第二水銀中に添加すれば放電過電圧を低下させることができる。しかし，このような不純物の添加によつて自己放電は却つて促進されるものと予想される。

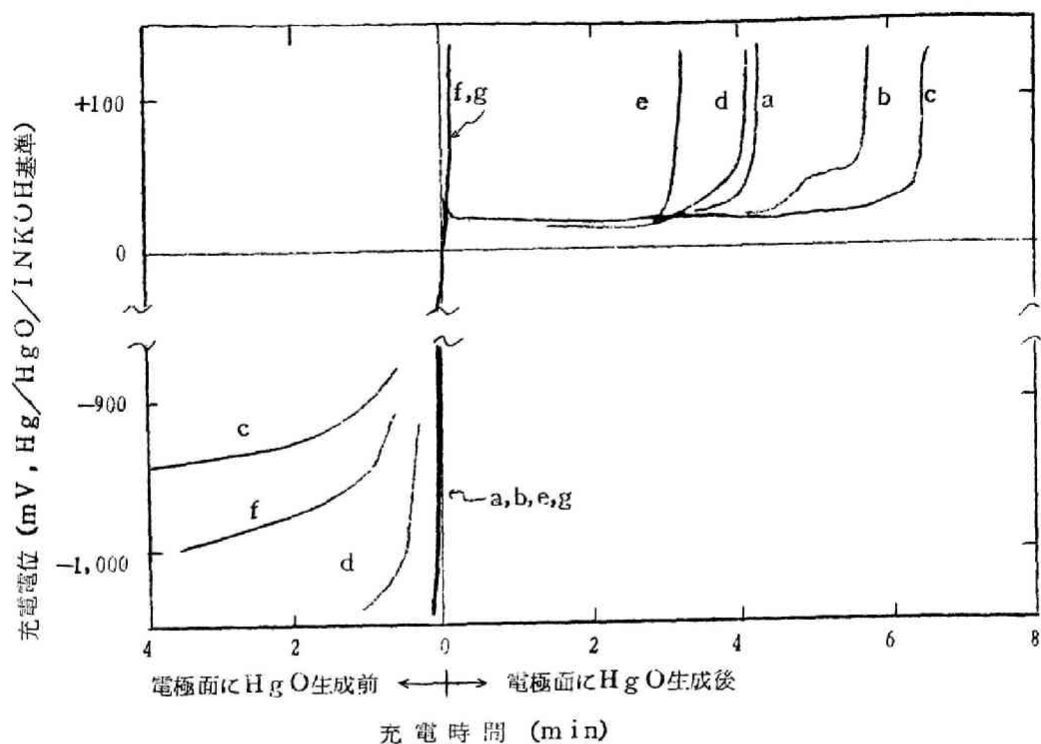
このような現象を認識する目的で，酸化第二水銀中に微量の不純物を添加した場合の放電特性を調べた。不純物の添加方法は第3章第2節で述べたように，出発電極である水銀中に不純物金属を添加して水銀アマルガムを作製し，このアマルガム表面を陽極酸化する

ことにより、酸化第二水銀中に不純物を含ませる方法をとった。不純物金属としては水銀とアマルガムを作り易い金、銀、亜鉛、鉛、タリウム、インジウム、カドミウム、錫、ビスマスを選んだ。金および銀の水銀アマルガム（本研究では0.01モル%より1モル%の範囲でアマルガム濃度を变化した）の表面をカセイカリ溶液中で定電流で陽極酸化する場合水銀のみの表面を陽極酸化する場合と同様、陽極酸化後直ちに電極表面に酸化第二水銀が生成する。金および銀以外の金属の水銀アマルガムではその表面をカセイカリ溶液中で定電流で陽極酸化すると、電極表面に酸化第二水銀が生成する前に添加した金属のイオン化反応がおこり、添加金属が溶液中に溶解していくか、あるいは、添加金属の酸化物、水酸化物などが生成して水銀表面が覆われる。とくに、これら添加金属の量が0.1モル%程度以上の場合には、これら添加金属のイオン化の過電圧が低く、電極面全面にこれら添加金属の酸化物あるいは水酸化物が生成し、不動態被膜をつくるため、陽極酸化によつては酸化第二水銀を水銀表面に作製することはできない。従つて、金および銀を添加した水銀を出発電極とした以外は水銀中への金属の添加量を極く少量にした0.01モル%の場合についてのみ研究を行なつた。

図3・13に各種の添加金属を含む水銀表面をカセイカリ溶液中で定電流で陽極酸化した場合の充電電位と充電時間の代表例を示した。また、図3・14にこのようにして充電した電極を定電流で放電した場合の放電曲線を示した。

銀あるいは金を添加した水銀表面をカセイカリ溶液中で陽極酸化する場合には、電流通過後直ちに水銀表面に酸化第二水銀が生成する。銀を添加した場合には、何も添加しない純な水銀面を陽極酸化した場合（図3・13, a）と同様な充電曲線を与えた。また、金を添加した場合には、充電曲線は図3・13, b曲線に示したように2段の充電曲線を示した。2段目の充電曲線は酸化第二水銀生成時の平衡電位よりも約50mV貴なところで現われ、この部分でも酸化第二水銀が定量的に生成することが図3・14, c曲線よりわかる。すなわち、図3・14 c曲線に示されたように充電曲線の2段目の状態終了迄充電した場合、その充電に要した電気量の約95%が酸化第二水銀の還元反応に相当する放電（放電過電圧が10mV以下で放電が行われる1段の放電曲線を示す）によつて回収でき、この充電曲線の2段目の状態においても酸化第二水銀が生成していることがわかる。回収できなかった5%の電気量は第3章第3節で詳述したように自己放電によるものと思われる。水銀中にインジウムを添加した電極を出発電極とした場合には、図3・13, c曲線に示したように、充電電位が酸化第二水銀生成電位にとどまる時間が著しく長くなり、電極

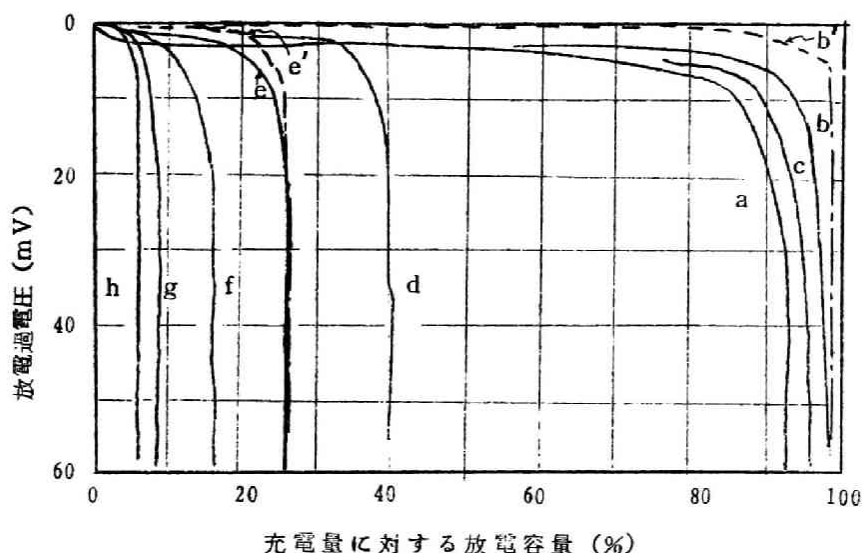




- a : 出発電極として水銀のみを使用（不純物を加えなかった場合）
- b : 出発電極として金 1 モル% を含む水銀アマルガムを使用
- c : 出発電極としてインジウム 0.01 モル% を含む水銀アマルガムを使用
- d : 出発電極として亜鉛 0.01 モル% を含む水銀アマルガムを使用
- e : 出発電極として鉛 0.01 モル% を含む水銀アマルガムを使用
- f : 出発電極として錫 0.01 モル% を含む水銀アマルガムを使用
- g : 出発電極としてビスマス 0.01 モル% を含む水銀アマルガムを使用

図 3・13 水銀アマルガム表面を  $6 \text{ mA}$  ( $2 \text{ mA/cm}^2$ ) にて定電流充電した場合の電位変化  
( $30^\circ\text{C}$ , 1 規定カセイカリ溶液中にて充電を行なう)

表面に酸化第二水銀が生成するための電気量が著しく大であることを示す。この電位領域より電位が急昇するためには、電極面全面が酸化物被膜で覆われなければならない。インジウムを水銀中に添加した電極においては、カセイカリ溶液中で陽極酸化する場合、まず最初にインジウムのイオン化による溶解反応がおこり、溶解反応の分極が次第に大となり、



- a: 出発電極として水銀のみを使用 (不純物を加えなかった場合)
- b: 出発電極として銀1モル%を含む水銀アマルガムを使用
- c: 出発電極として金1モル%を含む水銀アマルガムを使用
- d: 出発電極として亜鉛0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- e: 出発電極として鉛0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- f: 出発電極としてタリウム0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- g: 出発電極としてインジウム0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- h: 出発電極としてカドミウム0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- b': b電極を使用して放電した場合の各放電段階に対する開路到達電位の変化
- e': e電極を使用して放電した場合の各放電段階に対する開路到達電位の変化

図3・14 各種不純物を含む酸化第二水銀電極を充電後直ちに1mAで放電した場合の過電圧変化  
(30℃, 1規定カセイカリ溶液中にて放電を行なう)

遂に、電位は急昇し、電極表面に酸化第二水銀が生成しはじめる。その後、一定の電位で充電が行なわれ、電極面に酸化第二水銀が生成する。インジウムを添加した場合には、後に示すように自己放電が大であり、この電位領域で生成した酸化第二水銀の一部が自己放電によって崩壊するため、電極面全面を酸化第二水銀で覆うために必要な電気量が大きくなり、図3・13 c 曲線に示されたような結果を生じたのである。従つて、低電流 (自己放電電流より低い電流) で充電した場合には電極表面に酸化第二水銀を作製することはできない。例えば、1mAで充電した場合、酸化第二水銀生成時の一定電位に達した後は、こ

の一定電位以上には数時間充電した後も電位は上昇せず、しかも、電極面は相変わらず金属光沢を示し、黄色の酸化第二水銀を電極面上に観察することはできなかった。すなわち、1 mA という低い電流での充電では生成した酸化第二水銀は直ちに崩壊してしまうわけである。添加金属として、金および銀以外の金属を加えた場合はすべてこのような現象を示す。たゞ、インジウムと異なる点はカドミウム、亜鉛、鉛、タリウム、錫、およびビスマスを添加した場合は、充電初期において電極面にこれら添加金属の酸化物あるいは水酸化物を生成する点である。ビスマスを添加した場合には、生成する酸化物は被膜状のものであり、極く僅かの充電によつて、電極面は紫色の被膜で覆われ、不働態となる。そのために、水銀表面に陽極酸化によつて酸化第二水銀を生成させることが出来なかつた。しかし、カドミウム、亜鉛、鉛、タリウムおよび錫を添加した場合には、陽極酸化時に生成するこれら金属の酸化物あるいは水酸化物は電極表面に被膜状には生成せず、水銀とは別の相に粒状化して生成するため、添加金属のイオン化反応による電位変化が急昇する状態に達した後でも電極面は完全にこれら添加金属の酸化物あるいは水酸化物では覆われない。したがつて、水銀表面に陽極酸化によつて酸化第二水銀を生成させることが可能となる。しかし、電極の一部は添加金属の酸化物あるいは水酸化物によつて覆われるため、酸化第二水銀生成時の電極有効面積は小さくなる。従つて、定電流充電時、酸化第二水銀生成時の電位に入つて後、電位が急昇しはじめる迄に生成する酸化第二水銀の量は著しく小さくなる。そのために、図3・13 d, e および f 曲線に示されたような結果が現われたものと思われる。とくに、錫を添加した場合には、陽極酸化時の最初の段階で生成する錫の酸化物の量が大であるため、図3・13 f 曲線に示されているように電極表面に酸化第二水銀を生成させることは不可能であつた<sup>\*6</sup>。

図3・14は充電電位が酸化第二水銀生成電位（酸化水銀照合電極に対して0～100 mVの間の電位を示す状態をとつた）にとどまっている期間に要した電気量に対する放電容量の割合を示したものである。図3・14において、放電時、過電圧が急激に増大した後は、すべての電極で、電極表面に黄色の酸化第二水銀を観察することはできなかった。従つて、放電過電圧が急激に増大する状態においては、酸化第二水銀は完全に崩壊したものと考えられる。この状態において放電容量が100%回収できなかったのは、充電時お

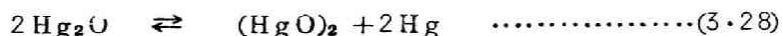
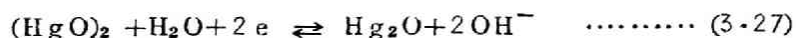
---

\* 6 錫の場合は、錫のイオン化による錯イオン、あるいは酸化物生成時の過電圧が小さく、従つて、過電圧が極大を示す迄の時間が長時間となり、酸化第二水銀生成電位到達までに酸化物が大量に生ずる。

よび放電時の間に自己放電によって酸化第二水銀が崩壊したためである。従つて、図3・14より、金および銀は酸化第二水銀の自己放電を抑制する作用があることがわかる。とくに、銀は自己放電を抑制するための有効な金属であることがわかる。一方、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムは自己放電を促進する作用があることがわかる。とくに、インジウムおよびカドミウムは自己放電を促進する作用が著しく大であり、カドミウムでは僅か0.01モル%を水銀中に添加した電極を使用した場合でも、充電後直ちに放電した場合、充電量の5%しか放電によつて電流はとり出せない。この場合は充電後カセイカリ溶液中に放置した状態においても、自然に酸化第二水銀は崩壊する。すなわち、0.01モル%のカドミウムを含む水銀表面を6mAで酸化第二水銀生成電位より充電電位が急昇しはじめる状態迄充電した場合、電極面に生成した黄色の酸化第二水銀は約6minで完全に崩壊する。

そこで、この自己放電の現象をさらに詳細に認識する目的で、各種不純物を添加した酸化第二水銀電極の放電時および放電後開路にした場合の電位変化を調べた。図3・15にそれら電位変化の代表例を示す。

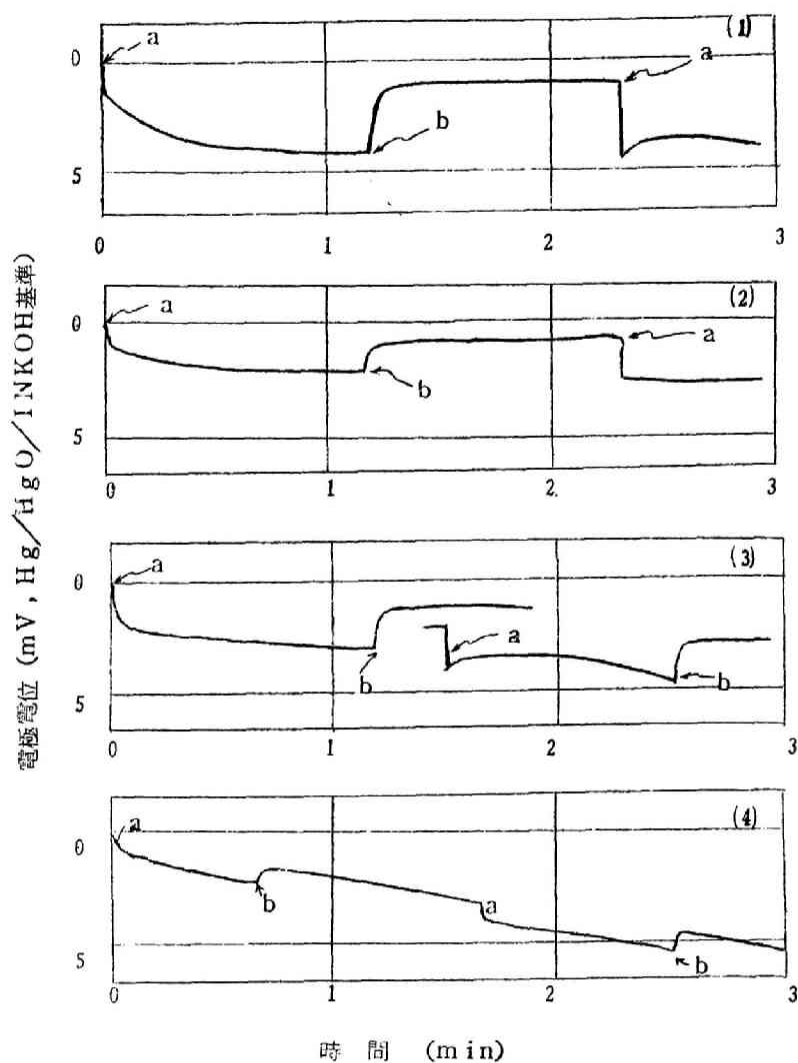
不純物を含まない場合には図3・15(1)に示したように放電時の閉路時および開路時の電位変化はかなり遅い変化であり、しかも、過電圧は他の場合よりも大である。出発電極として金および銀を添加した水銀を使用した場合には不純物を含まない場合と殆ど同一の電位変化を示し、過電圧自身が幾分小さくなるに過ぎなかつた。一方、出発電極として亜鉛を0.01モル添加した水銀を使用した場合には、図3・15(2)に示したように放電時の閉路時および開路時の電位変化は不純物を含まない場合よりも速い変化として現われ、しかも放電過電圧はすでに図3・6(p・76)に示したように著しく小さい値を与えた。これらの事実は亜鉛によつて放電時生成する中間生成物の崩壊反応が促進されることを示すものである。酸化第二水銀電極の放電反応は第3章第4節で述べたように、



(3・27) 式および (3・28) 式の2段の反応で進行する。亜鉛の添加によつて (3・28) 式の反応が促進されたわけであるが、自己放電は (3・27) 式の反応も同時におこななければ進行しない。ところが亜鉛の場合、



(3・29) 式で示される反応が容易におこるため、亜鉛が電極面に存在すると (3・27) 式



a : 1 mAにて放電, b : 開路

- (1) : 出発電極として水銀のみを使用 (不純物を加えなかった場合)
- (2) : 出発電極として亜鉛0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- (3) : 出発電極として鉛0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用
- (4) : 出発電極としてカドミウム0.01モル%を含む水銀アマルガムを使用

図3・15 各種不純物を添加した酸化第二水銀電極放電時の開路時および開路時の電位変化

で示される反応は (3・29) 式の反応と組み合わされて容易におこり、酸化第二水銀の自己放電が促進されるわけである。出発電極としてカドミウムを0.01モル%含む水銀を使用した場合には、図3・15(4)に示すように、放電過電圧（閉路時および開路時の電位差）は著しく小さくなり、しかも閉路時および開路時の電位変化も非常に速くなる。とくに、この場合は、放電後開路にした場合の電位変化は過電圧が回復した後、電位が徐々に降下する結果を示した。これは、放置時においても放電が進行していること、すなわち、自己放電速度が大であることを示すものである。インジウムを不純物として添加した場合も、カドミウムを不純物として添加した場合と同様の電位変化を示し、(3・28) 式の反応を促進させる作用が著しいことを示した。

出発電極として鉛を0.01モル%添加した水銀を使用した場合には、開路時に到達する電位は図3・14 e' 曲線に示したように徐々に降下する結果を示した。また、放電時の開路時および閉路時の電位変化は図3・15(3)に示されているように亜鉛を添加した場合の電極を使用した場合に比べて、かなり遅い変化を示した。しかし、放電過電圧は不純物を含まない場合より小さい値を示した。これらの結果より、放電時、鉛と水銀の両方を含むような酸化物が生成していくのではないと思われる。タリウムを添加した電極を使用した場合も鉛を添加した場合と同様の結果を示した。しかし、鉛あるいはタリウムを添加した電極を使用した場合においても放電過電圧は著しく小さくなることより、放電時生成する中間生成物の崩壊速度が鉛およびタリウムにより促進されることがわかる。従って、鉛およびタリウムによっても酸化第二水銀の自己放電が促進される。

金あるいは銀を添加した場合は放電過電圧は不純物を含まない場合よりも僅かに小さくなり、(3・28) 式で示される中間生成物の崩壊反応を僅かに促進させるものと思われる。しかし、金および銀はそれら金属の酸化物の生成電位が水銀の酸化反応の電位よりも貴であるため、(3・27) 式で示される反応は自然にはおこらない。従って、自己放電は著しく抑制され、しかも、放電時の過電圧は小さくなる。すなわち、酸化第二水銀電極の放電反応に対して、その性能向上のために有効な添加物であることがわかる。

以上、酸化第二水銀電極の放電反応に対する不純物の影響について調べた。不純物を酸化第二水銀中に添加することによって(3・28) 式で示される放電時生成する中間生成物の分解反応の速度が影響をうけることがわかった。金および銀はこの反応速度を僅かに促進し、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムはこの反応速度を著しく促進する作用を持つことがわかった。とくに、インジウムおよびカドミウムではその作用が非

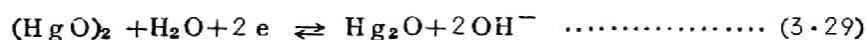
常に大きいことがわかった。また、放電時には(3・27)式で示される放電反応がまず最初におこらねばならない。この反応が自然におこると自己放電の原因となるわけであり、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムは水銀よりもそのイオン化反応が卑な電位でおこるため、(3・27)式で示される反応はこれら金属が存在すると自然に進行する。従つて、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムは(3・27)式および(3・28)式の反応を促進させるため酸化第二水銀電極の自己放電を促進させる有害な不純物であることがわかった。一方、金および銀は(3・27)式の反応を抑制し、しかも、(3・28)式の反応を僅かに促進させる金属であり、酸化第二水銀電極の自己放電を防止し、しかも放電過電圧を下げる作用を示し、酸化第二水銀活物質の性能向上のために、有効な添加金属であることがわかった。

## 第6節 結 言

本章においては、酸化第二水銀・亜鉛乾電池の正極活物質である酸化第二水銀電極の放電時の電位変化、放電時および開路時の過渡現象および放電電流と過電圧との関係を、カセイカリ電解液の濃度を変えた場合、酸化第二水銀中に微量の不純物を添加した場合に対して測定し、これをもとにして酸化第二水銀電極の放電機構を考察した。本研究に使用した酸化第二水銀電極は水銀表面をカセイカリ溶液中で陽極酸化することにより作製した酸化第二水銀の薄膜電極であり、この電極の再現性は極めて良好であつた。さらに、不純物の影響を調べるための電極は、出発電極である水銀中に不純物金属を添加して水銀アマルガムを作製し、このアマルガム表面を陽極酸化することにより、酸化第二水銀中に不純物を含ませる方法によつて作製した。

酸化第二水銀電極放電時の過電圧はカセイカリ濃度によつて影響されず、電解液の液温と放電電流密度によつてのみ変化する。この過電圧は放電時に中間生成物として $\text{Hg}_2\text{O}$ あるいは $\text{Hg OH}$ が生成し、これの崩壊の遅れが過電圧の原因であるとして求めた理論式を満足する。すなわち、酸化第二水銀電極の放電時には、まず酸化第二水銀結晶中の2価の水銀イオンの一部が1価の水銀イオンに変化し、1価および2価水銀イオンを含む酸化物あるいは水酸化物の固溶体を生成する。このものは非常に不安定であり、直ちに不均一化反応によつて崩壊し、酸化第二水銀と水銀に変化し、水銀を別の相に分離して反応が進

行する。1価の水銀イオンを含む化合物で、カセイカリ溶液中で存在し得るものとして  $\text{Hg}_2\text{O}$  および  $\text{HgOH}$  が考えられるが、いずれを考えても、放電反応を理論的に考察する上には差し支えないことがわかったので、本研究では放電時に中間生成物として  $\text{Hg}_2\text{O}$  が生成するとして考察をすすめた。上記、1価および2価水銀イオンを含む固溶体は  $\text{HgO}$  と  $\text{Hg}_2\text{O}$  との固溶体として考えることができ、しかも  $\text{HgO}$  および  $\text{Hg}_2\text{O}$  は結晶学的には水銀イオンと酸素イオンとが無限に立体的につながっているものであるから反応式を書く場合には  $\text{Hg}_2\text{O}$  に対して、 $\text{HgO}$  は  $(\text{HgO})_2$  として表現すべきである。従つて、放電反応は (3・29) 式および (3・30) 式に従つて進行すると考えられる。



(3・29) 式の反応の平衡電位は酸化第二水銀結晶中に  $\text{Hg}_2\text{O}$  が固溶体として混入していると仮定し、固溶体に対しても Nernst が水溶液系に対して求めた平衡電位の理論式が成立すると仮定することにより (3・31) 式で示すことができる。

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}}}{(a_{\text{Hg}_2\text{O}})^{1/2}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{O}}}{1 - a_{\text{Hg}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (3\cdot31)$$

$a_{\text{Hg}_2\text{O}}$  は電極面での  $\text{Hg}_2\text{O}$  の活量である。放電時あるいは開路時において  $a_{\text{Hg}_2\text{O}}$  が変化すると仮定し、酸化第二水銀電極の放電反応は (3・30) 式で示される不均一化反応が律速段階であると仮定すると、(3・31) 式より、放電時および開路時の電位変化および放電電流と過電圧との間の関係の理論式を求めることができ、実測値はこれら理論式を満足した。すなわち、(3・30) 式で示される反応が酸化第二水銀電極放電時の律速段階となつてることがわかつた。また、この反応に関係ある反応速度定数  $K_2$  の Arrhenius の常数は電解液中の  $\text{OH}^-$  の活量には関係なく、 $5.4 \text{ Kcal/mol}$  であつた。

酸化第二水銀電極に対して、各種の不純物を添加した場合には、放電時におこる (3・30) 式で示される反応に影響が現われた。すなわち、金および銀はこの反応速度を僅かに促進し、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムはこの反応速度を著しく促進する作用を持ち、放電過電圧を減少させる作用があることがわかつた。とくに、インジウムおよびカドミウムはその作用が非常に大きいことがわかつた。ところが、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムなどの金属は、(3・29) 式で示される放電反



応を自然に進行させる作用をもっており，却つて，酸化第二水銀電極の自己放電を促進させる原因となる。従つて，酸化第二水銀活物質に対しては有害な不純物となるわけである。とくに，カドミウムおよびインジウムは電極中にごく微量含まれても自己放電は非常に促進されることがわかつた。一方，金および銀は（3・29）式で示された反応を抑制するため，自己放電を防止し，しかも，（3・30）式で示される反応を僅かに促進させる作用を示すので放電過電圧を僅かに低下させることができ，酸化第二水銀活物質の性能向上に，対して有効な添加物であることがわかつた。

## 文 献

- 1) 吉沢四郎，竹原善一郎，昭和35年10月合同討論会一次電池分科会（東京）にて発表，電化投稿中
- 2) 吉沢四郎，竹原善一郎，昭和36年11月電池討論会（京都）にて発表
- 3) S. Ruben, Trans. Electrochem. Soc., 92, 183 (1947)
- 4) M. Friedman, *ibid.*, 92, 195 (1947)
- 5) J. M. Booe, J. Electrochem. Soc., 99, 1970 (1952)
- 6) 三宅義造，博士論文（京大・工，酸化水銀電池の製造に関する研究）（1956）
- 7) S. Yoshizawa and W. C. Vosburgh, J. Electrochem. Soc., 104, 399 (1957)

## 第4章 銀・過酸化銀系電極充放電時の 現象<sup>1), 2), 3), 4)</sup>

### 第1節 緒言<sup>1)</sup>

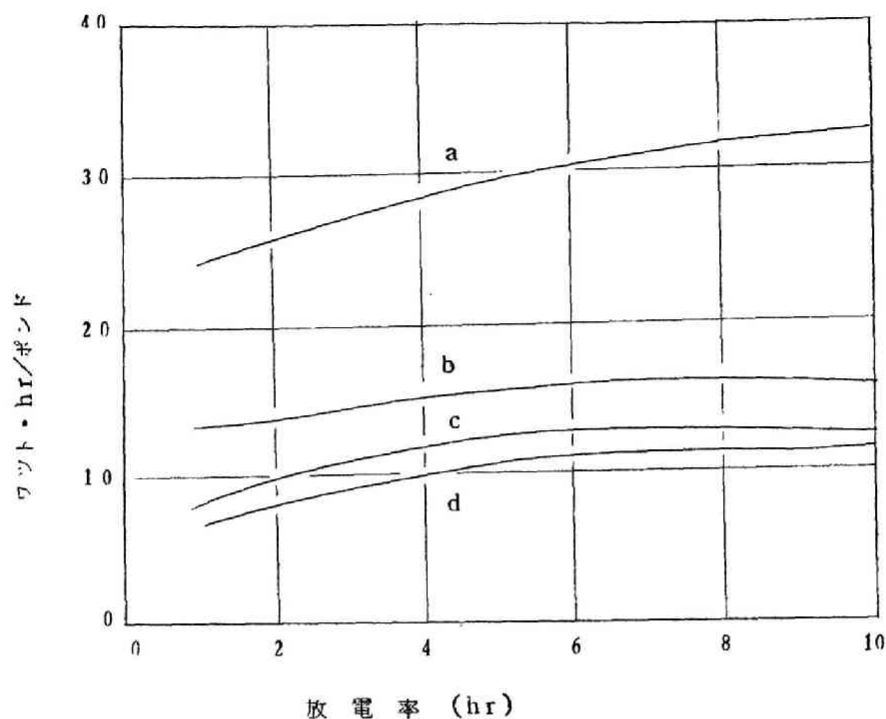
過酸化銀・亜鉛系電池は正極活物質として過酸化銀，負極活物質として亜鉛，電解液として酸化亜鉛を飽和させたカセイカリ溶液を使用したアルカリ電池である。この電池の特徴として，

- (1) 一次および二次電池として使用できる。
- (2) 非常に小型で大きい電気容量が得られる。
- (3) 放電電圧の変動が小さい。
- (4) 大電流・急放電に適する。

などの点をあげることができる。この特徴は主に正極活物質である銀・過酸化銀系電極によるものである。この電極は充放電反応を可逆的に進なうことができる。また，充電状態では  $\text{Ag}_2\text{O}$  であり，放電状態では  $\text{Ag}$  であり， $\text{Ag}_2\text{O}$  は半導体として， $\text{Ag}$  は金属として， $\text{Ag}_2\text{O}$  は極めて電子伝導性が良好であるため，充放電時においてオーム抵抗による電位降下が殆ど観察されない。このような原因で，この電極は放電電圧の変動が小さく，大電流・急放電に適する特徴をもつことができる。

二次電池として使用されるためには，充放電反応が可逆的に進行するという条件が必要であり，そのために，二次電池用正極活物質としては，現在のところ  $\text{PbO}_2$ ， $\beta\text{-NiOOH}$ ， $\text{Ag}_2\text{O}$  しか知られていない。1 AHの電気エネルギーを得るためには， $\text{PbO}_2$ ， $\beta\text{-NiOOH}$ ， $\text{Ag}_2\text{O}$  はそれぞれ，利用率を100%とした場合，4.46g，3.43g，2.31g 必要である。しかも， $\text{PbO}_2$ ， $\beta\text{-NiOOH}$  では活物質中での内部抵抗が大であり， $\text{Ag}_2\text{O}$  のような高い利用率は期待できない。例えば，現在，米国で製作されている各種二次電池の単位重量当りの容量を比較してみると図4・1のようになる。(Yardney Electric Corporation の資料<sup>6)</sup>より) このように，過酸化銀電極を正極活物質とする電池は小型，軽量で大きい容量を取り出すことができる。

過酸化銀・亜鉛系電池は，このように優秀な性能をもっているにもかかわらず，その製



- a: 過酸化銀・カドミウム系蓄電池  
 b: ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池  
 c: ニッケル・鉄式アルカリ蓄電池  
 d: 鉛蓄電池

図 4・1 種々の蓄電池の単位重量当りのエネルギー量

作された歴史は他の二次電池に比べて新しい。それは過酸化銀が反応性に富むため、自己放電が大であり、しかも、放電生成物である銀を固相反応によつて酸化し、充電するのが困難であつたからである。しかし、最近の電子工学の発展によつて、高性能の電池の要望が盛んになり、この電池にもわかに脚光をあびるようになった。第二次大戦後、その製造研究は多くの人々によつて行なわれ、種々の方法によつて上記欠点をなくするよう努力が払われ、現在、米国では1000サイクル以上充放電が可能な過酸化銀・亜鉛系電池が製作されるようになってきている。

この電池は製造研究に急であつた反面、その正・負両極活物質での充放電機構に関する

研究は、最近やつと、二・三の学者によつて取り上げられつつあるに過ぎない。しかし、自己放電の少ない、しかも、充放電性能のよい電池として改良していくためには、その基礎資料として、この電池の正・負両極活物質の充放電機構を正確に把握しなければならない。

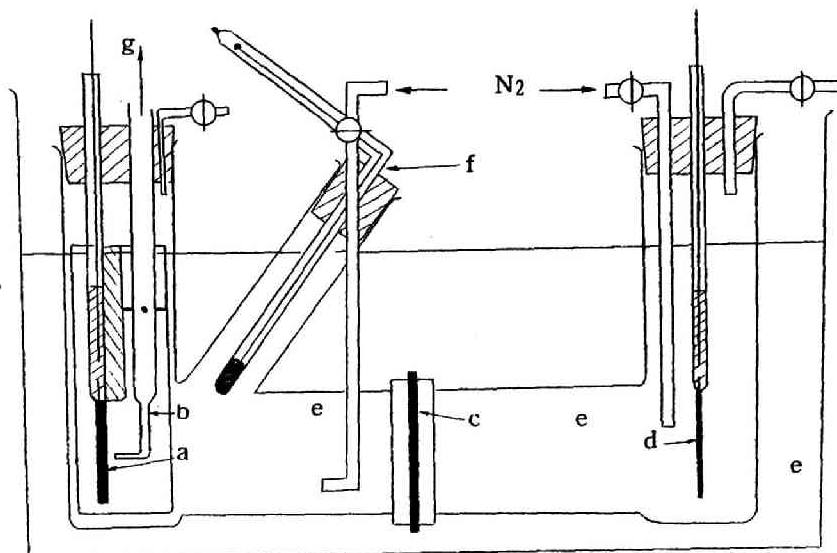
本研究では、この点に着目し、過酸化銀・亜鉛系電池の正極活物質である銀・過酸化銀系電極の充放電機構を追跡した。この電極の充放電機構は、最近、米国において、T. P. Dirkse<sup>7)</sup>、C. P. Wales<sup>8)</sup>によつて取り上げられ、研究されているが、電極の反応が非常に複雑であるため、未だ完全には解明されていない。

本研究においては、著者の行なつた他の電極に対する研究の場合と同様、カセイカリ溶液中でのこの電極の充放電時の挙動を電子顕微鏡観察、X線回折による観察によつて追跡し、さらに、充放電時および開路時の電位変化、電流と電位の関係などを目記電位差計およびブラウン管オシロスコープを使用して測定することによつて充放電機構を追跡した。また、この電極へ、微量の不純物を加えることにより、電極現象がいかに変化するかを同様の方法で追跡した。

## 第2節 実験方法<sup>1), 4)</sup>

図4・2に示したような電解槽を使用して実験を行なつた。銀酸化物はカセイカリ電解液中に溶解し、これが負極で銀に還元され、電解液中あるいは負極上に析出するため、自己放電が促進される。<sup>9) 10)</sup> するために、正負両極室を別個に設け、その間を耐アルカリ性のセロファン隔膜で隔離し、電解液中に溶解した銀錯イオンの相手極への拡散を防止した。また、充電によつて生成した銀酸化物が電解液中に溶解しないように、電解液中には飽和に達するまで  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{Ag}_2\text{O}$  を溶解させた。銀酸化物は光によつて分解するため、電解槽は暗黒にした恒温槽中に設置した。電解液はカセイカリ溶液を使用し、溶存する  $\text{CO}_3^{2-}$  は水酸化バリウムを加え、炭酸バリウムとして除去した。また、電解中、絶えず外部より  $40.0 \sim 45.0^\circ\text{C}$  の銅網上を通して酸素を除去した窒素を通気し、溶存する酸素および水素を除去すると同時に、電解液のかくはんを行なつた。

照合電極は、 $\text{Hg}/\text{HgO}$ /電解液と同一温度、濃度のカセイカリ溶液を使用した。また、ルギン毛管の先端と電極との距離は一定 ( $\approx 2\text{mm}$ ) に保ち、電解時におけるその間のオー



- |                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| a : 銀・過酸化銀系電極 (試験電極)             | b : ルギン毛管      |
| c : セロファン隔膜                      | d : 相手極 (白金電極) |
| e : カセイカリ電解液                     | f : 温度計        |
| g : Hg/HgO/電解液と同濃度のカセイカリ溶液 照合電極へ |                |

図 4・2 銀・過酸化銀電極の充放電試験に使用した電解槽の模型図

μ抵抗による電位降下は計算によつて補正した。

銀・過酸化銀系電極は、実際の電池には、焼結式あるいはペースト式の電極が使用されている。しかし、再現性のある結果を得るためには、この電極の使用は、第1章第3節2で述べたように好ましくない。そこで、カドミウム電極放電時の電極現象を調べた場合(第2章第2節)と同様に、電極はメッキ法によつて作製した。

銀・過酸化銀系電極は次のような方法によつて作製した。2×1.5cm<sup>2</sup>の白金板(片面はポリスチレン樹脂を塗布し、絶縁した。)の片面に硝酸銀(23g/l)、シアン化カリ(30g/l)および硝酸カリ(120g/l)を含む30°Cのメッキ浴で、電流20mAで40min間銀メッキを行なつた。この電極は十分な酸化容量を持っていないので、さらに、この電極の表面を1規定のカセイカリおよび<sup>1)規定</sup>硝酸カリを含む30°Cの溶

液中で、電流 10 mA で 5 min 間陽極酸化を行なった後、30 °C、4.5 規定カセイカリ溶液中で、電流 1 mA で電解還元し、その後、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の電位が極大を示す位置まで（電極表面が  $\text{Ag}_2\text{O}$  で完全に覆われる状態まで）電解酸化し、さらに、この電極を完全に銀になるまで電解還元した。このようにして作製した電極は電流 1 mA で  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の電位が極大を示す位置まで充電した場合、その充電量は  $20 \pm 1 \text{ mA} \cdot \text{min}$  となり、再現性は極めて良好であつた。

不純物の影響を調べるための銀電極は、次のようにして作製した。銀（99.99%）中へ、不純物金属（鉛、錫、金、カドミウム、タリウム、インジウム、銅、アンチモン、ビスマス、テルル）を 2% 加え、窒素気流中で 1300 °C で溶融し、徐冷後、低温で圧延し（圧延率 1/2）、表面を羽布研磨した。その後、約 400 °C で 5 hr 焼鈍した。これらの電極はその後、銀メッキによつて作製した電極の場合と同一の方法で処理した。この場合の電極面積は  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$  であつた。

これらの電極を使用して、図 4.2 に示した電解槽中で、定電流充放電時の開路および閉路時の電位変化および充放電電流と電極電位との関係を目記電位差計およびブラウン管オシロスコープ（内部インピーダンス、500 k $\Omega$ ）を使用して測定した。

また、充放電時における活物質の変化を、X線回折および電子顕微鏡観察によつて調べた。X線回折用の試料、電子顕微鏡観察用のレプリカ膜は第 1 章第 3 節 3 に示した方法によつて作成した。

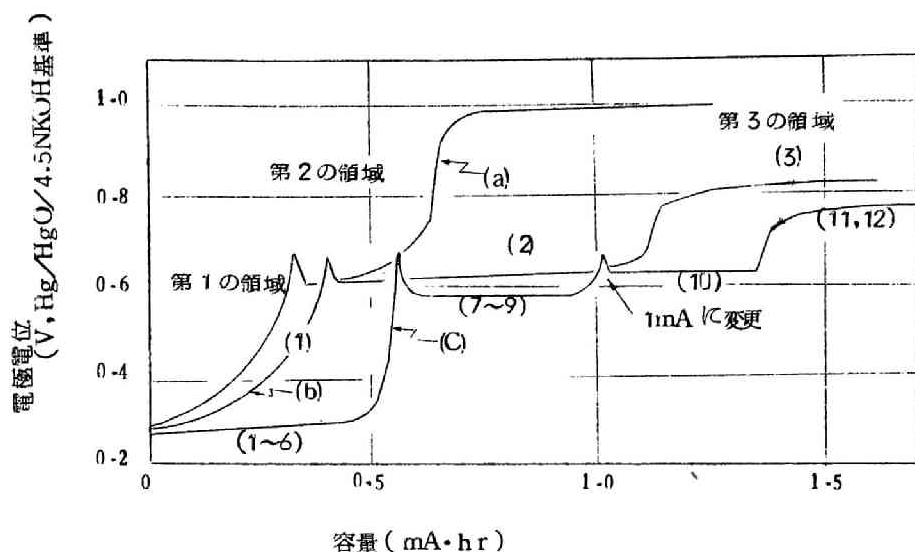
### 第 3 節 銀・過酸化銀系電極充電時の現象<sup>1), 4)</sup>

#### 1. 銀・過酸化銀系電極充電時の現象

銀電極のカセイカリ溶液中での定電流充電時の充電時間と電極電位との関係は図 4.3 に示してあるように、3 段階の曲線として示され、すでに、T. P. Dirkse<sup>7)</sup> によつて示された曲線とよく一致した結果を示した。

これらの曲線の各段階で電極表面の X 線回折を行なった結果を、図 4.4 および表 4.1 に示す。第 1 の領域では  $\text{Ag}_2\text{O}$  のみの生成がみられ、他の酸化物は確認されなかつた。 $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成量は充電電流の低い程大であり、充電電流の低い場合には電極表面に厚い  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜が生成することがわかる。放電時間と電極電位との関係曲線で電極電位が第 1 の領域

より第2の領域へ転移する部分で、必ず電位の極大が観察され、X線回折の結果はその後においてはじめて  $\text{Ag}_2\text{O}$  が生成することを示す。この場合、充電電流が高い程  $\text{Ag}_2\text{O}$



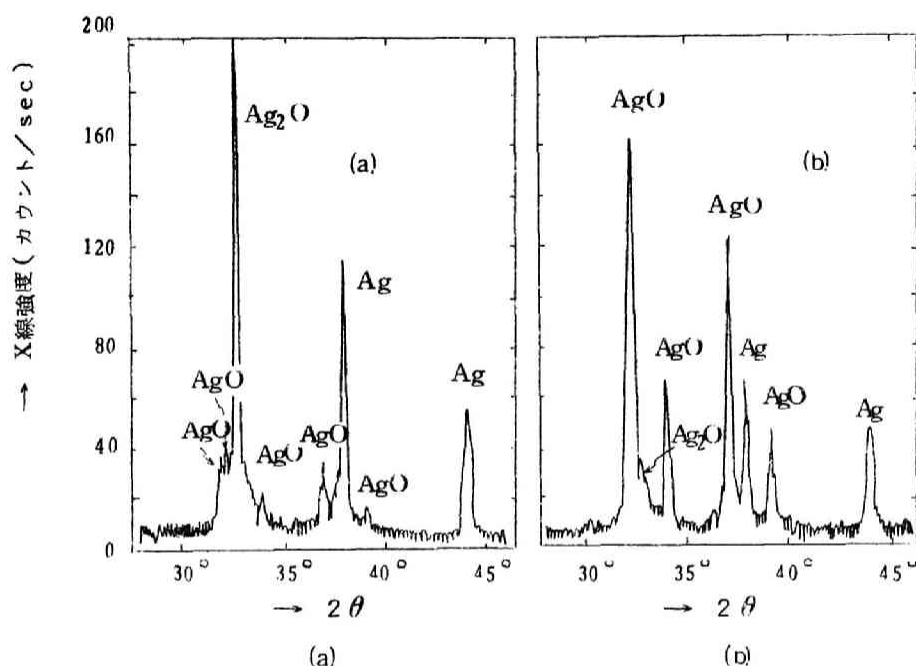
( ) 内の数字は表 4・1 に示された X 線回折の番号と対応するものである。

- (a) 10 mA で充電                      (b) 1 mA で充電  
(c) 0.1 mA で充電

図 4・3      30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中での銀電極の定電流充電曲線

の  $\text{Ag}_2\text{O}$  への転位が容易であり、X線回折の結果は充電電流の高い場合には、第2の領域において  $\text{Ag}_2\text{O}$  の回折線が減少していく速さが大であることを示す。しかし、充電の最後の段階である第3の領域に達して後も、電極表面で  $\text{Ag}$  が観察され、未変化の  $\text{Ag}$  が電極表面に存在することを示す。

最後の第3の領域においては、酸素の発生が観察され、ガス分析の結果より、充電電流の大部分は酸素発生反応のために使用されていることがわかった。しかし、一部は  $\text{Ag}_2\text{O}$



(a) 充電時の2の領域における電極面のX線回折像  
 (b) 充電時の3の領域における電極面のX線回折像

図 4.4 定電流充電時 (30 °C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で全電流  
 0.1 mA で充電) における電極表面のX線回折像の代表例

( 分散スリット: 2 mm, 検出スリット: 0.2 mm, 電圧: 3-4.5 V  
 電流: 1.5 mA, 対陰極: 銅, フィルター: ニッケル, 時常数: 2 sec  
 G-M管走査速度: 1度/min )

の酸化反応に使用されており,  $\text{AgO}$  のX線回折像はこの領域でも段々と強く現われるようになる。そうして,  $\text{Ag}_2\text{O}$  の回折線は段々と減少し, 最後には消失してしまう。とくに, この段階で長時間充電を行なうと, 今度は  $\text{AgO}$  の回折像の高さが低く, しかも拡散した  $\text{AgO}$  のX線回折像を与えるようになり,  $\text{AgO}$  の結晶構造が大変歪んだ状



表 4・1 (A) 0.1mA充電時のX線回折強度の変化

表中の番号は図 4・3に対応するものであり、表中の数字は  
カウント/sec 単位で示したX線強度である。

領域	物質名	Ag		Ag <sub>2</sub> O	AgO				
	2θ (度)	37.9	44.1	32.5	32.0	32.1	34.0	37.0	39.2
1	1	200 以上	200 以上	—	—	—	—	—	—
	2	"	"	9	—	—	—	—	—
	3	"	"	14	—	—	—	—	—
	4	"	"	30	—	—	—	—	—
	5	"	"	53	—	—	—	—	—
	6	"	"	150	—	—	—	—	—
2	7	"	136	200 以上	—	—	—	—	—
	8	135	64	"	10	21	5	14	4
	9	122	57	195	16	35	10	20	8
	10	107	48	"	31	37	15	27	10
3	11	51	44	30	不明	166	62	115	45
	12	45	40	—	"	185	82	142	48

表 4・1 (B) 1mA充電時のX線回折強度の変化

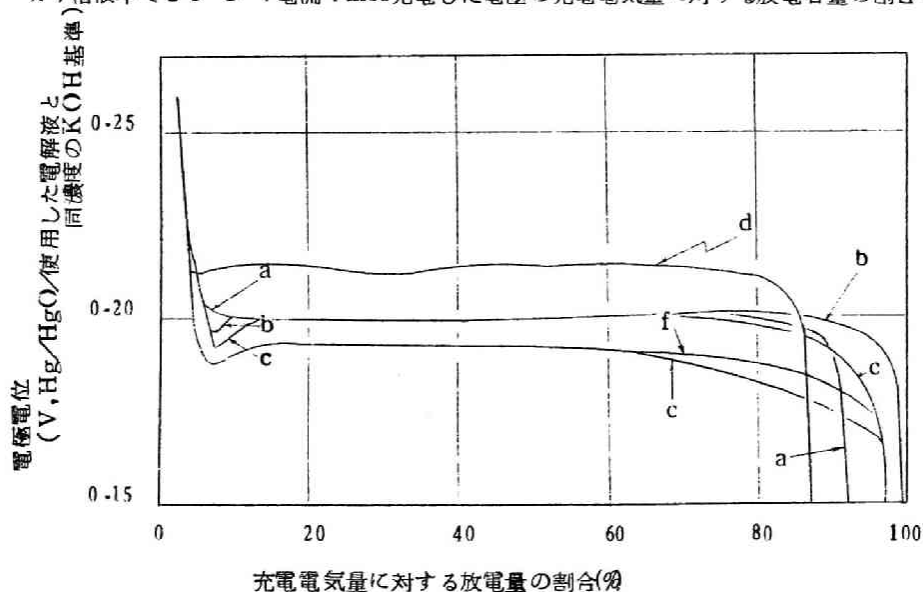
表中の番号は図 4・3に対応するものであり、表中の数字は  
カウント/sec 単位で示したX線強度である。

領域	物質名	Ag		Ag <sub>2</sub> O	AgO				
	2θ (度)	37.9	44.1	32.5	32.0	32.1	34.0	37.0	39.2
1	1	200 以上	200 以上	100	—	—	—	—	—
2	2	"	"	50	32	51	17	39	14
3	3	"	"	25	不明	105	38	58	27

( X線回折を行なった条件は図 4・4 の場合と同一である。 )

態になったことを示す。すなわち、充電時の第3の領域においては  $\text{AgO}$  中にさらに過剰の酸素が入り込み、段々と  $\text{AgO}$  の結晶がくだけていくことを示す。しかし、この段階では  $\text{AgO}$  以外の高級酸化物は観測することができなかった。こゝで、銀電極の充電時に生成する  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}$  と同様、X線回折の結果は面心立方格子であることを示したが、 $\text{AgO}$  は Jones ら<sup>11)</sup> が示したような面心立方格子構造を示さず、Graff ら<sup>12)</sup> が  $\text{AgO}$  の結晶構造として報告している単斜晶系に属する結晶構造と同一のものであつた。

第1の領域および第2の領域までの充電においては、充電に使用した電気量の殆ど全部が放電によつて回収することができる。例えば、 $30^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で電流 1 mA で充電した電極では、電流 1 mA での放電によつて第2の領域終了迄充電したものでは 92%，第1の領域終了迄充電したものでは 100%，充電電気量を回収することができた。図 4・5 に、第1の領域終了時の充電電位が極大を示す位置迄 4・5 規定カセイカリ溶液中で  $30^\circ\text{C}$ 、電流 1 mA 充電した電極の充電電気量に対する放電容量の割合を



- a :  $30^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で 0.1 mA で放電
- b :  $30^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電
- c :  $30^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で 10 mA で放電
- d :  $50^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電
- e :  $10^\circ\text{C}$ 、4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で放電
- f :  $30^\circ\text{C}$ 、0.45 規定カセイカリ 溶液中で 1 mA で放電

図 4・5 定電流放電曲線 (充電量  $20 \pm 1 \text{ mA} \cdot \text{min}$ )

示した。図 4-5 によると、自己放電が大となると予想される高温での放電の場合や低電流で長時間放電する場合には、放電によつてとりだせる電気量が 100% より約 10% 程度小さくなっている。一方、高電流放電の場合も放電によつてとりだせる電気量が 100% より幾分小さくなっている。しかし、この放電量の低下は放電時の高い分極によるもので、これは放電終了後、さらに低電流で放電させることにより回復することができた。これらの結果は第 1 の領域迄の充電においては、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成が電流効率 100% で行なわれ、他の副反応は殆ど行なわれないことを示す。

充電時の第 2 の領域終了迄充電した電極も、充電電気量の殆ど 100% 近くが放電によつて回収できるものと思われるが、この第 2 の領域での充電反応も酸素過電圧を低下させると考えられるテルル、アンチモンなどの金属を少量銀中に添加してやると、 $\text{AgO}$  生成のための電流効率は著しく低下し、第 2 の領域でも酸素の発生が確認され、X 線回折の結果は充電時における第 2 の領域においても少量しか  $\text{AgO}$  が生成しないことを示した。

次に、定電流充電時の電極表面における変化をさらに詳細に認識する目的で、銀電極の定電流充電時の電極の表面状態の変化を電子顕微鏡によつて観察した。この結果を写真 4-1 に示す。また、写真 4-1 の各写真は、図 4-6 に示された、定電流充電時の放電時間と放電電流の関係線図上の各段階に対応する位置まで充電された電極での表面を示している。

これらの写真を眺めると、銀電極の充電反応においては、まず、電極面より  $\text{O}^{3-}$  が電極内部に拡散していき、そのために、電極面は膨脹し、直径約  $1\mu$  の球状の  $\text{Ag}_2\text{O}$  粒子が電極面を覆うようになる。さらに、充電を続けると、電極全面がこの球状の  $\text{Ag}_2\text{O}$  粒子で覆われ、さらに酸化を続けることが困難となり、そのため定電流充電時の第 1 の領域の電位が極大を示す状態に達する。この状態を過ぎ、電位が殆ど変化しない第 2 の領域に達すると、球状の  $\text{Ag}_2\text{O}$  結晶粒は崩壊し、写真 4-1(c) にみられるように、電極表面に新しい結晶である  $\text{AgO}$  が観察されるようになる。充電の進行とともに生成する  $\text{AgO}$  は写真 4-1(b) にみられるようにこの  $\text{AgO}$  を中心として発達し、電極全面を覆うようになる。さらに充電時の第 3 の領域に電位が達して後も充電を続けると、 $\text{AgO}$  粒子はさらに  $\text{O}^{2-}$  を吸収して大きい結晶に成長していく。

写真 4-2 に図 4-6 に示したような定電流充電を行なった場合の充電時の各段階に対する電極裏面の写真を示した。これらの写真を眺めると、充電の進行とともに、電極表面の  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  粒子は段々と大きくなっていくが、電極裏面でも、この現象が観察され、充電時の第 3 の領域に入つた後は写真 4-2 (a') に示されているように、電

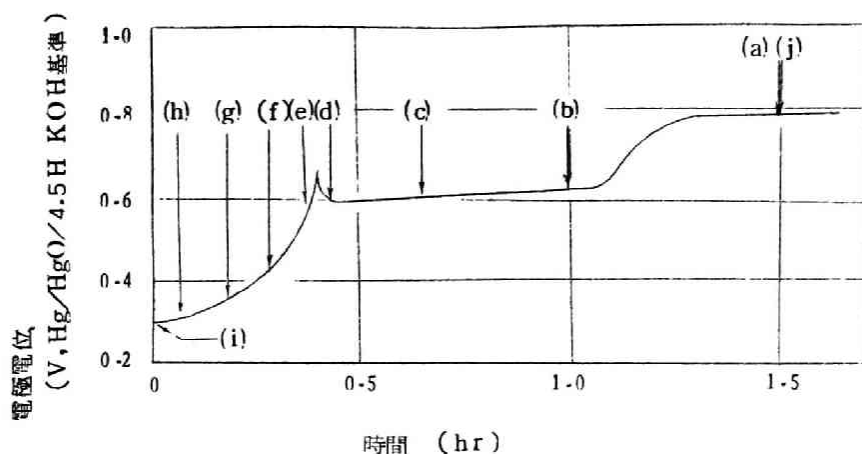
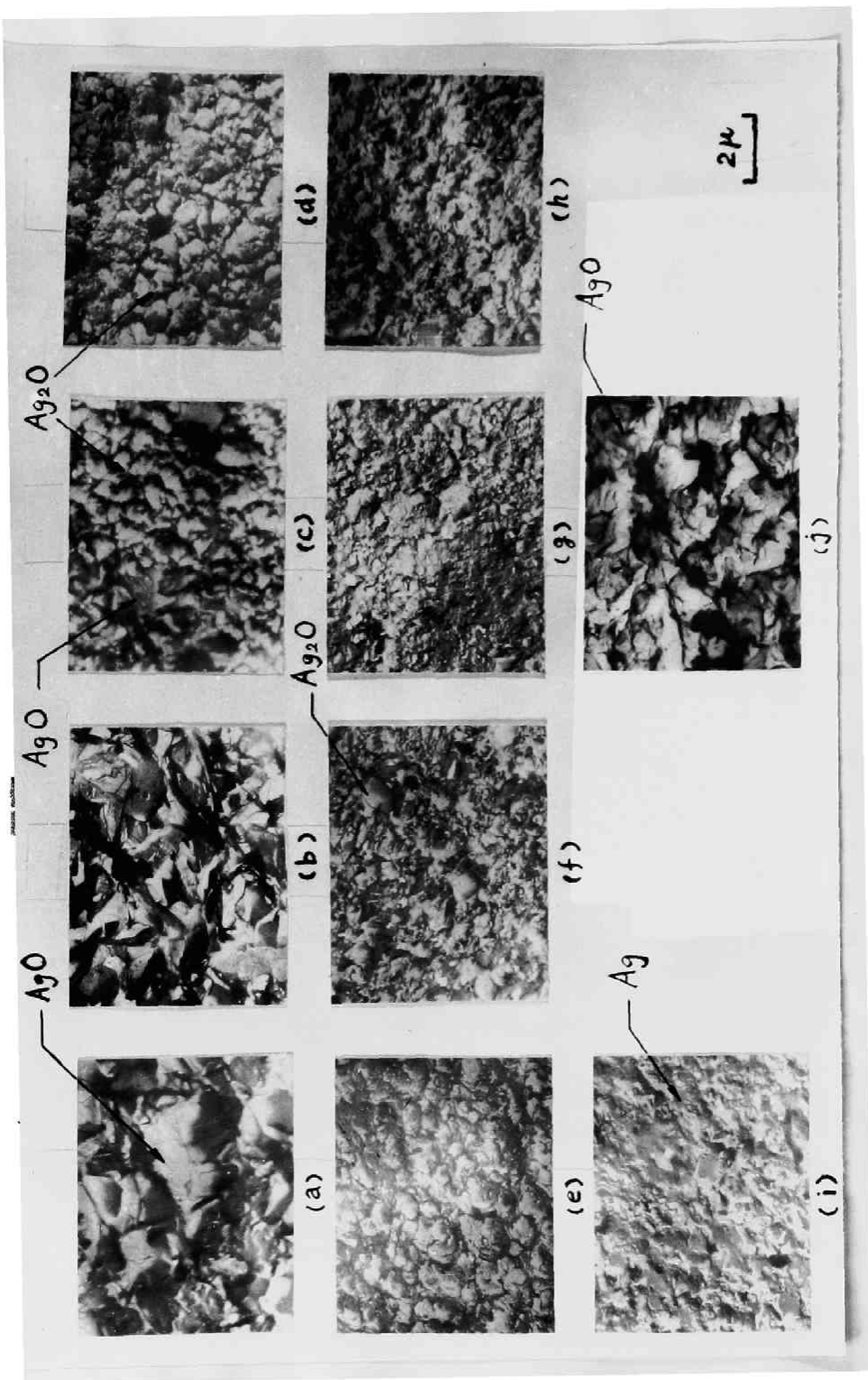


図 4・6 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1mA で充電  
した場合の充電時間と電極電位との関係

極表面は完全に  $\text{Ag}_2\text{O}$  になっているように思われ、もはや電極内部迄、充電が進行し難い状態になっていることが観察される。写真 4・1(j) は写真 4・1(a) の表面状態を示す電極の断面を電子顕微鏡で観察した写真である。この写真にみられるように、 $\text{Ag}_2\text{O}$  は充電時には数層にわたって成長していくことがわかる。また、図 4・6 に示した充電時の各段階での電極断面を金属顕微鏡で観察した結果を写真 4・3 に示した。 $\text{Ag}_2\text{O}$  のみが生成する充電時の第 1 領域終了時まで充電した場合の酸化物被膜の厚さは約  $1.5 \mu$  であったが、充電時の第 2 の領域終了時まで充電した場合の酸化物被膜の厚さは約  $8 \mu$  であった。また写真 4・2 (a') および (c') は写真 4・2 (d') および (e') とは大変ことなつた状態を示し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成反応のみの行なわれる段階では、さらに酸化を行なうことが可能であることを示す。これらの結果より、充電反応においては酸化物層は段々と厚くなっていくことがわかつた。

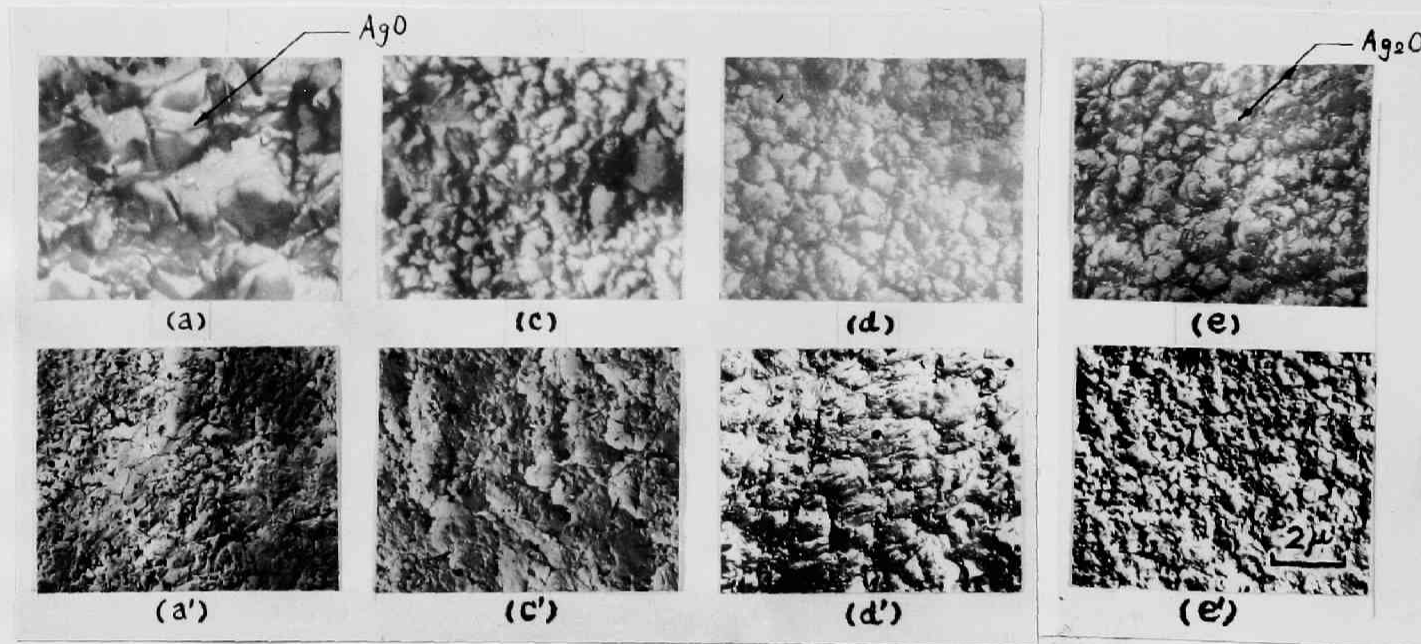
写真 4・4 に、充電反応の研究に使用した出発電極である銀電極の表面を示した。数回充放電をくり返した後の(a)電極は、銀メッキ後の(d)電極よりも滑らかで、見掛け上の表面積は小さく観察される。しかし、(a)電極は(b)電極に比べて、ともに 30 °C , 4.5 規定カセイカリ溶液中で電流 1 mA で、充電時の第 2 の領域まで充電を行なう場合、約 5 倍量の酸化を行なうことができる。すなわち、銀電極の充電反応においては、銀電極の表面構造よ



(a)～(i) 電 極 表 面 (j) 電 極 断 面

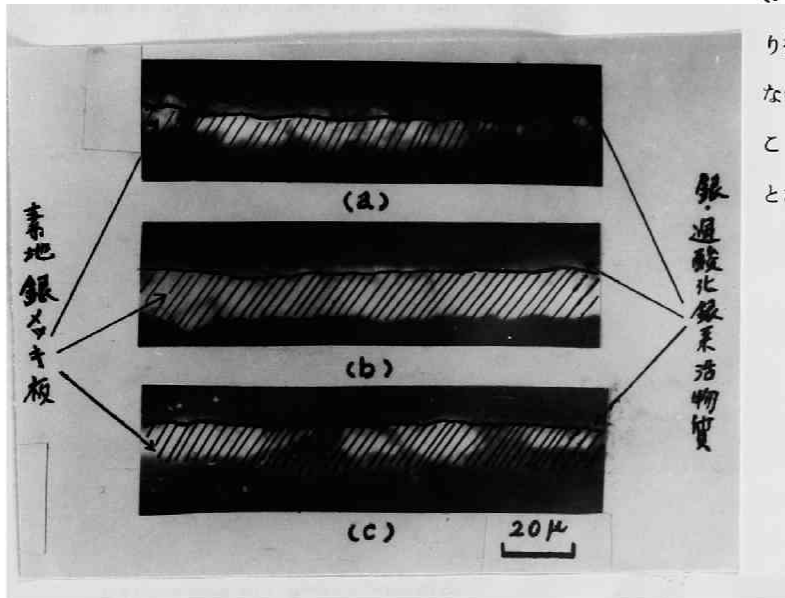
写真 4・1 図 4・6 に 示された充電時の各段階に対する電極表面

および電極断面の電子顕微鏡写真



(a) ~ (e) 電 極 表 面      (a') ~ (e') 電 極 裏 面

写真 4・2      図 4・6    に示された充電時の各段階に対する電極表面  
および電極裏面の電子顕微鏡写真



写真(a), (b)および(c)は図4-6(a), (c)および(g)の各段階に相当する

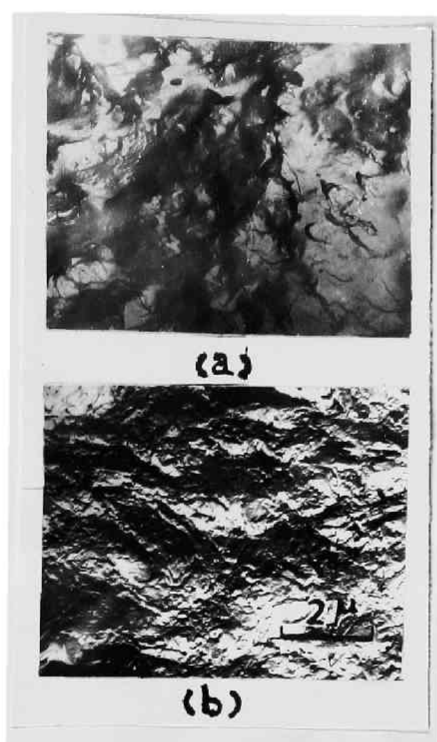
写真 4-3 図4-6に示された充電時の各段階に対する  
電極断面の金属顕微鏡写真

## 2. 酸化銀生成領域における充電過電圧

銀電極充電時の第1の領域においては、 $\text{Ag}_2\text{O}$  のみが定量的に生成し、その膜厚は時間とともに増大する。この領域での定電流充電時の充電時間と電極電位との関係は図4-3のように指数函数的に充電時間の増大につれて急激に増大し、充電電流が増大するとともに、充電時の第1の領域において生成する  $\text{Ag}_2\text{O}$  の量は減少する。これは、充電の進行とともに酸化物被膜中での電子およびイオンの拡散抵抗が増大し、そのために、分極抵抗が大となったためだろうと思われる。充電時の第1の領域における、充電時の電位の成長および開路時の電位の崩壊をブラウン管オシロスコープを使用して測定した結果を図4-7に示した。図4-7によると、充電の進行とともに、過電圧（充電電位と平衡電位の差）

りも内部構造の方が重要であり、銀中へ  $\text{O}^{2-}$  が電解液中より拡散しやすいような銀電極を作製することが重要であることがわかった。



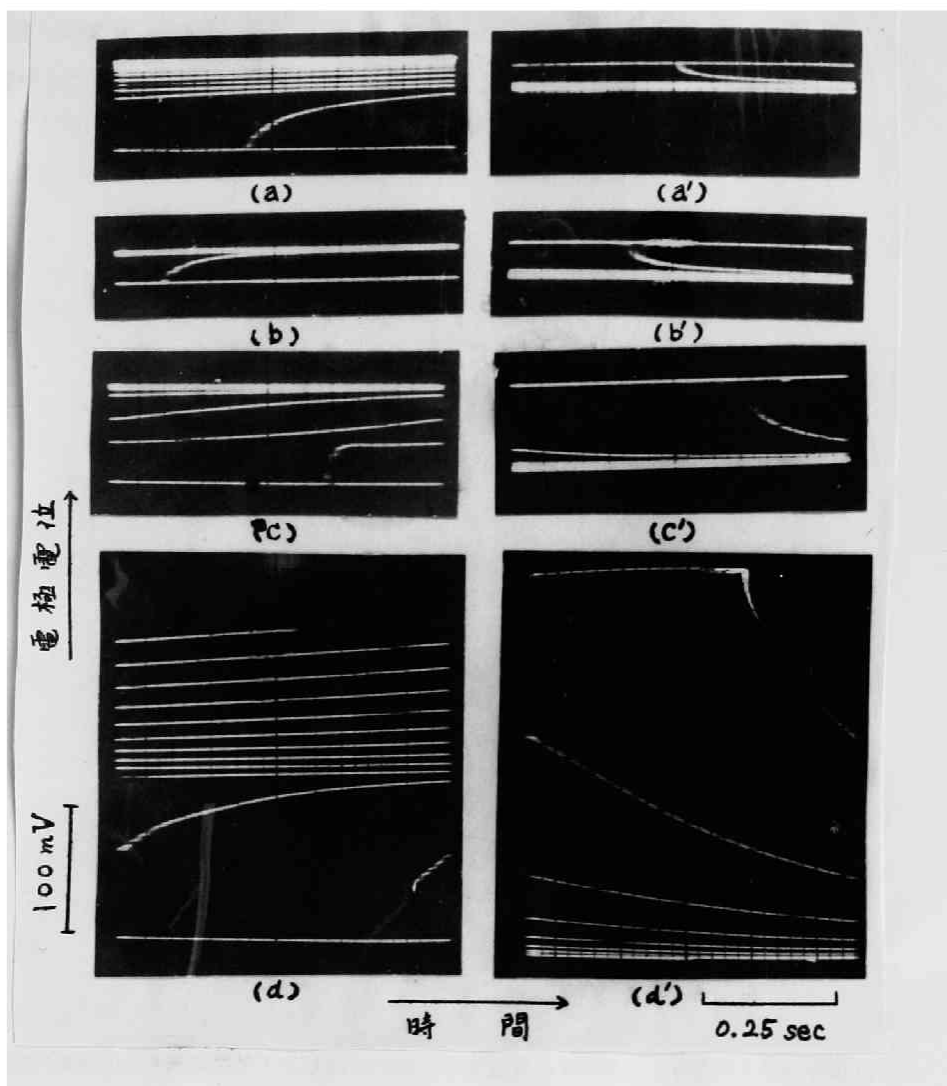


- (a) 充放電を繰り返し・充電容量が大となつた場合の銀電極表面  
 (b) 白金板に銀メッキした後（何の処理も行わない前）の銀電極表面

写真 4・4 充電反応に使用した銀電極表面の電子顕微鏡写真

放電後の開路時にはこのような電位の極大は現われない。これらの現象は次のように説明されるかも知れない。充電時には  $\text{Ag}_2\text{O}$  層中で  $\text{O}^{2-}$  と  $\text{Ag}^+$  との分布が均一ではなく、 $\text{Ag}_2\text{O}$  での  $\text{O}^{2-}$  あるいは  $\text{Ag}^+$  の拡散速度が小さいため、電極の表面では  $\text{O}^{2-}$  が大きく、電極の内部では  $\text{Ag}^+$  が大きくなっているものと思われる。開路後数時間後においてもこの状態が維持され、また、このようなイオン分布の不均一性は図 4・8 に示されているように、放電初期においては消失しないものと思われる。

は著しく増大する。充電時および開路時の電位変化は小さい速い変化とそれに続く大きい遅い変化からなる。前者は多分酸化物層中でのオーミック抵抗に起因するものと思われるが、全過電圧に比べると極めて小さいものであつた。開路時の電位の遅い変化は図 4・7 に示されているように、約 1 sec 以内に回復する部分とさらにゆっくりと  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  の平衡電位迄回復していく部分よりなる。後者は  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位に回復する迄に 2~3 hr 以上の時間を要する。このゆっくりとした変化は充電電流の大きさよりもむしろ充電量によって著しく影響を受ける。充電後開路にし、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位迄回復しない電極を僅かに放電し、これを開路にすると電位は図 4・8 に示されたように回復する。すなわち、開路後の電位は徐々に正の方向に回復し、その後徐々に  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位へと負の方向に変化していく。充電後開路にし、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位迄回復した電極を放電した場合には、



(a)~(e): 開路時の電位の成長 (a')~(e)': 開路時の電位の回復  
 図中の(a), (b), (c)および(d)は図 4-6(h), (g), (f)および(e)に相当する  
 (a'), (b'), (c')および(d')は図 4-6(h), (g), (f)および(e)に相当する

図 4.7 30 °C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で銀電極を充電した場合の第 1 の領域における開路時および開路時の電位変化  
 ( オシロスコープによる速い変化の追跡 )

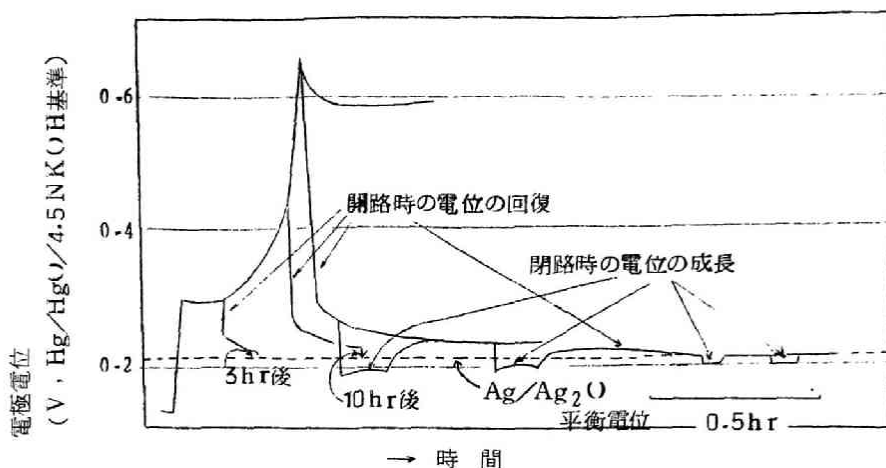
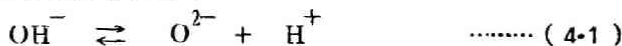


図 4.8 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1mA で銀電極を充電した場合の第 1 の領域における開路時および開路時の電位変化 (自記電位差計による遅い変化の追跡)

充電後開路時の電位が  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位迄回復しない状態で再び充電を行なうと、ごく低電流での充電においても、充電電位はその上に重なつて現われ、全体として大きい過電圧を示す。

約 1 sec 程度で回復する過電圧は、充電時間および電流密度の増大とともに増大し、回復時間と回復電位の変化の対数との間には直線関係が成立し、コンデンサーの放電時に示される電位変化と類似する。すなわち、この電位変化は電極界面に現われる電気二重層と何らかの関係があることを示す。充電反応においては (4.1) 式に示す反応が先行反応として起らなければならない。



それ故、 $\text{O}^{2-}$  (電極表面) -  $\text{OH}^-$  (電極・電解液界面) 電気二重層が  $\text{Ag}_2\text{O}$  表面に現われる。電極表面に蓄積した  $\text{O}^{2-}$  は電極内部への  $\text{O}^{2-}$  の拡散によつて除去される。それ故、この電気二重層容量は充電電流の増大および  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の増大によつて大となることが予想され、この事実は実験結果とよく一致する。

### 3. 過酸化銀生成領域における充電過電圧

充電時の電位が第1の領域より、第2の領域へ変化するときには図4-9に示されているように、必ず電位の極大が現われ、しかも、この変化は大変ゆつくりとした変化として観

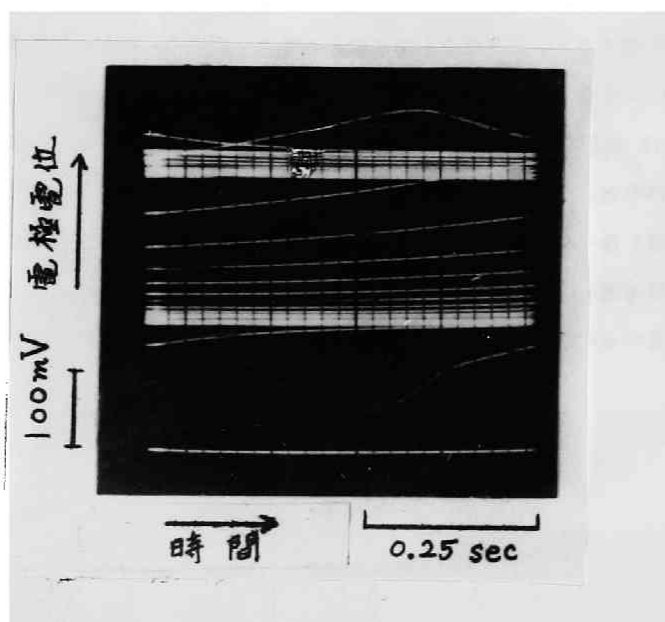


図 4-9 銀電極を定電流充電した場合の、第1の領域より第2の領域への過渡現象 (30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で1mAで充電した場合)

察される。充電の進行とともに、 $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の厚さが大となり、従つて、 $\text{Ag}_2\text{O}$  結晶中を通しての  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗が大となり分極が非常に増大する。そのために、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成電位が充電の進行とともに著しく正の方向に移動し、ついに  $\text{AgO}$  の生成電位にまで達する。従つて、図4-9に示されたように電位が極大を示す位置まで上昇すると、 $\text{Ag}$

より  $\text{Ag}^+$  への酸化と同時に  $\text{Ag}^+$  より  $\text{Ag}^{2+}$  への酸化が一方では起るようになる。 $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜中での  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗の方が  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜中での  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗よりも小さいので、その結果、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成とともに電位は徐々に降下していくものと思われる。その結果として電位の極大が現われるわけである。そのために、図4-10(a)に示されているように、充電電流が大であつても、この極大電位は高くなり、極大電位は充電電流、充電量には関係なく、殆ど一定の値を示す。さらに、充電時の電位が第2の領域を示す状態に達すると、充電電流を急に変えた場合、図4-10(b)および図4-11に示されているように、電位の極大および極小現象が現われる。これは、 $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の下に存在する  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の厚さが第2の領域における充電電位に対して著しい影響を示すことを物語るものである。すなわち、充電電流が高い場合は  $\text{Ag}_2\text{O}$  の被膜の厚さは薄く、低い場合は厚くなっているものと予想できる。図4-12および図4-13(a)は充電時の第2の領域における充電時の分極の成長および開路時の分極の崩壊を示す。この場合は約1sec以内で回復するゆつくりとした変化が過電圧の大部分を占める。特に、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成

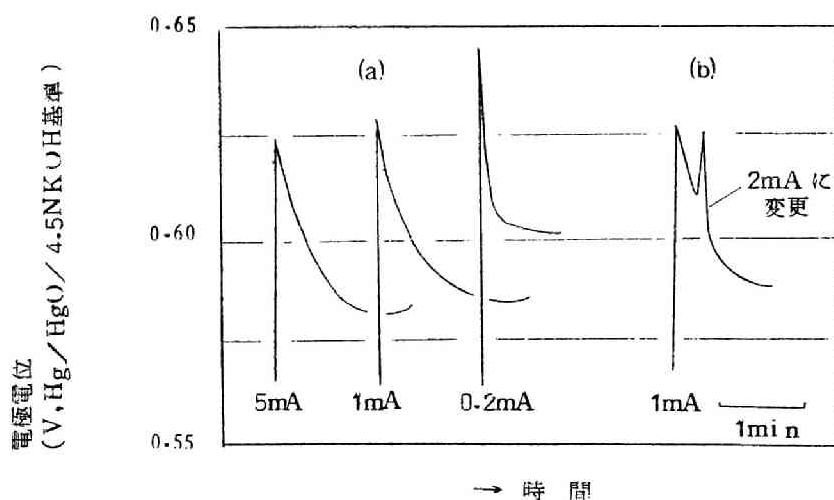
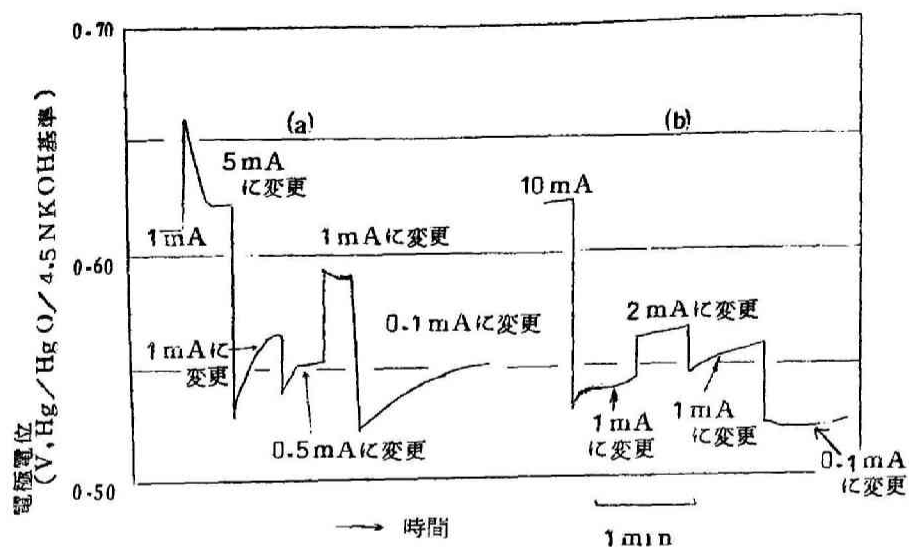
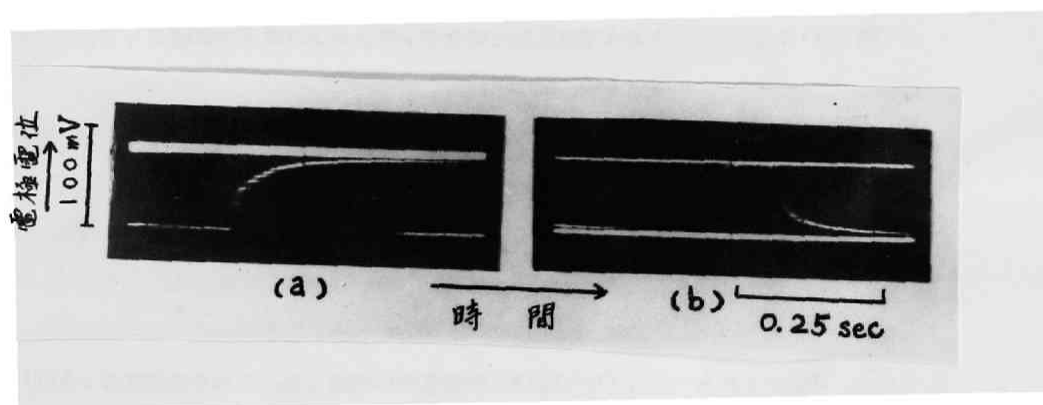


図 4-10 銀電極を定電流充電した場合の、第1の領域より第2の領域への過渡現象（30°C，4.5 規定カセイカリ溶液中での充電）



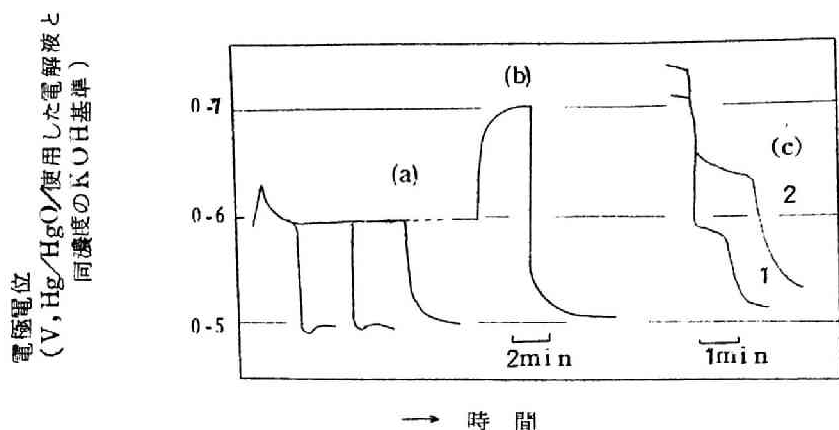
(a) 10°C, 4.5 規定カセイカリ溶液使用  
(b) 5°C, 4.5 規定カセイカリ溶液使用

図 4-11 銀電極充電時の第2の領域における電位変化



(a) 開路時の電位の成長 (b) 開路時の電位の回復

図 4-12 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1 mA で  
銀電極を充電した場合の第2の領域における開路時および  
開路時の電位の変化



(a)(b)および(c)1 : 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液使用

(c)2 : 30°C, 0.45 規定カセイカリ溶液使用

(a) 充電時の第2の領域における開路時の電位変化

(b) 充電時の第3の領域初期の段階における開路時の電位変化

(c) 充電時の第3の領域で長時間充電を行なった後の開路時の電位変化

図 4・13 1mAで充電した場合の、第2および第3の領域における開路時の電位変化

時に見られたような、開路時に大変ゆっくりと回復する電位の変化は観察されなかつた。しかも、充電時の第2の領域に充電電位が達して後は充電電流、充電時間にかかわらず、図4・13(a)に示したように電極電位は開路後約1minの後、電解液中の $\text{OH}^-$ にのみ関係する一定電位すなわち $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 平衡電位に到達した。これらの現象は、 $\text{AgO}$ 中での $\text{O}^{2-}$ の拡散は非常に容易であり、従つて、 $\text{AgO}$ 活物質中では $\text{AgO}$ 活物質よりも $\text{O}^{2-}$ の分布が均一となっていることを示す。また、充電時の電位が第2の領域に到達した後の充電過電圧は、充電時の電位が第1の領域を示す部分で観察されたと同様、 $\text{AgO}$ 活物質表面での $\text{O}^{2-}-\text{OH}^-$ 電気二重層によつて生ずるものと思われる。また、充電時の電位が第2の領域に達した後は開路時の安定電位が $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ 平衡電位を示すことは、この段階ではX線回折の結果と同様 $\text{AgO}$ が生成されていることを証明

する。

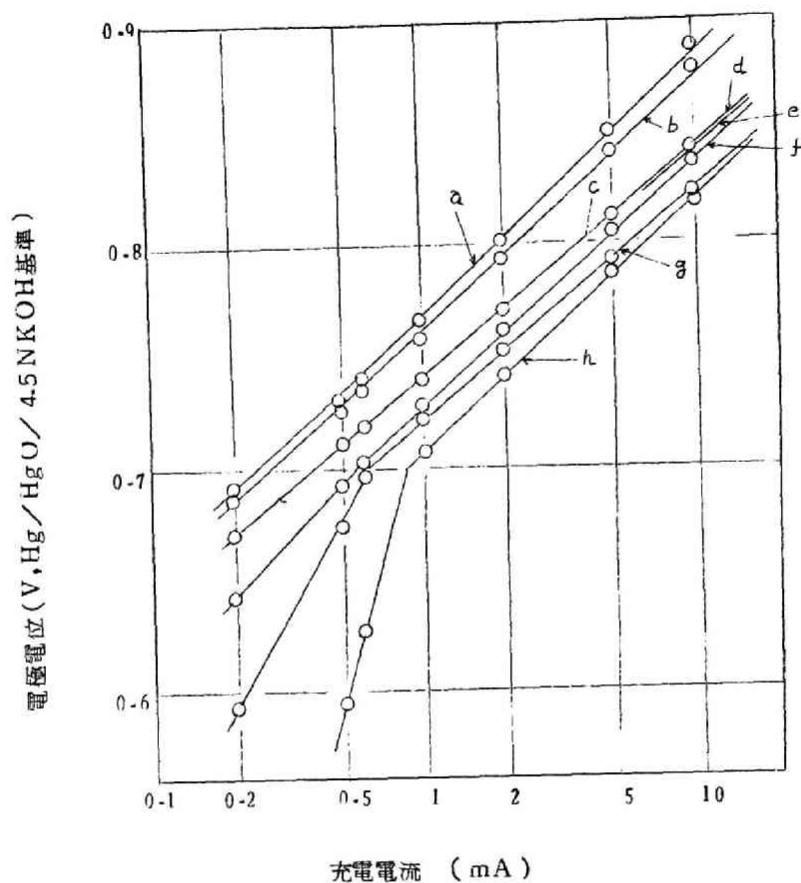
銀電極中に不純物として鉛あるいは錫を少量入れた場合や高電流密度で銀電極の充放電を多数回繰り返して作製した銀電極では、充電時に生成する酸化物層中での $O^{2-}$ の拡散抵抗が非常に小さくなっていることが予想される。このような電極を使用すると、充電時の過電圧は著しく低下し、充電時の電位が第2の領域を示す位置においての充電では P. Jones<sup>11)</sup> が示した  $Ag_2O/AgO$  平衡電位よりも僅か数mV高い電位で充電が可能であった。この場合には、充電電位は P. Jones<sup>11)</sup> が示した  $Ag_2O/Ag_2O_3$  平衡電位以下であった。この現象は、充電時の電位が第2の領域を示す位置での充電では  $Ag_2O_3$  が中間生成物として生成しないことを示すものである。

#### 4. 酸素発生領域における過電圧

この領域では、充電電流の大部分は酸素の発生に使用される。しかし、一部分は  $AgO$  生成のために使用されるが、この領域での数時間の充電(4.5規定カセイカリ溶液中で30℃電流1mAで充電)によっても容量は僅か20~30%増大するに過ぎない。この領域での充電電流の対数は電極電位との間には図4・14に示したように直線関係が成立し、この領域では Tafel 式に示される 関係が成立することを示す。この図より $\alpha$ (透過係数)は1となり、この領域では過電圧は酸素発生時の活性化過電圧が大部分を占めていることを示す。テルル、アンチモンを不純物として少量(重量%で2%)加えた銀電極では、低電流充電の場合には、異なった勾配を示し、この場合には、他の電極とは異なった機構により酸素が発生するものと思われる。この電極では第4章第6節において示すように、酸素過電圧が低いため、 $Ag_2O$  の  $AgO$  への酸化が起りにくい。従って、テルル、アンチモンなどの金属は銀電極に対しては非常に悪影響を及ぼすこととなる。

充電電位がこの第3の領域に入ると、図4・13(d)に示されているように、開路時の電位の降下は非常に遅くなり、しかも窒素かくはんの影響を非常に受ける。すなわち、窒素通気によって、開路時の電位の回復は非常に促進される。この開路時のゆっくりした電位の降下は電極面よりの酸素の脱着により起っているものと思われる。さらに、長時間充電を行なうと、白金板に銀メッキをして作製した銀電極を使用した場合、図4・11(c)に示されているように、開路時において、0.6V(酸化第二水銀電極基準)附近に電位が一定となる部分が現われる。この電位は Jones, Thirsk<sup>11)</sup> が示している  $Ag_2O_3/AgO$  の平衡電位附近に現われる。この電位は濃度の減少とともに上昇し、電解液の温度、濃度の減





- (a) 銀のみ      (b) カドミウム2%添加      (c) 金2%添加  
 (d) 鉛2%添加      (e) インジウム2%添加      (f) 銅2%添加  
 (g) テルル2%添加      (h) アンチモン2%添加

図 4-14 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で第3の領域で充電を行なった場合の充電電流と電極電位との関係 (銀中に種々の金属を微量 (重量%で2%) 添加した場合の影響)

少につれて、安定電位が増大する。これらの事実 は  $\text{Ag}_2\text{O}$  よりもさらに高級な不安定な酸化物が生成しているものと思われる。しかし、 $\text{Ag}_2\text{O}$  以上の高級酸化物はX線回折に

よって確認することができなかつた。また、0.6 V附近に現われる一定電位は銀のみを使用した電極では確認することができなかつた。

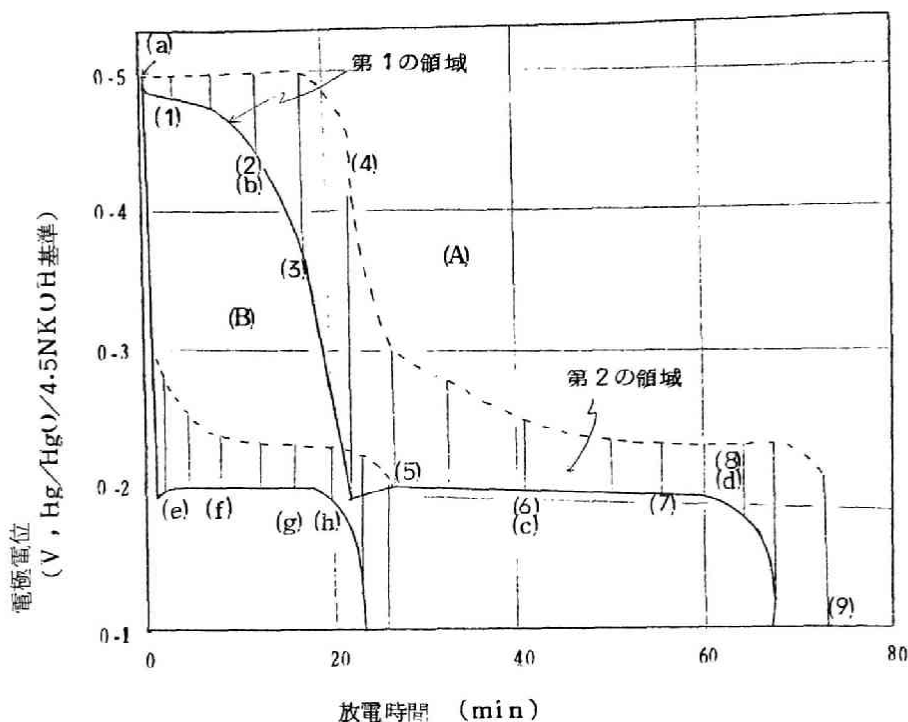
#### 第4節 銀・過酸化銀系電極放電時の現象<sup>2),4)</sup>

##### 1. 銀・過酸化銀電極放電時の現象

図4・15に定電流放電時の放電時間と電極電位との関係の代表例を示した。図4・15(A)はAg<sub>2</sub>Oが十分に生成した後放電を行なった場合、図4・15(B)はAg<sub>2</sub>O生成時において極大電位を示す位置まで充電した後放電を行なった場合を示した。図4・15中の点線は図中の各段階まで放電後、開路にし20min経過した後(この状態では電位が安定する)に示す電位を図示したものである。充電時の電位が第3の領域に到達する迄充電した電極(過酸化銀電極)では図4・15(A)に示したように、定電流放電曲線は2段となつたが、充電時の電位が第1の領域末期の極大を示す位置まで充電した電極(酸化銀電極)では図4・15(B)のように定電流放電曲線は1段の曲線しか与えなかつた。過酸化銀電極放電時の2段目の放電曲線は酸化銀電極の放電曲線と同一の形を示したが、開路時の電位の回復は放電の各段階に対して両者は非常に異なつた挙動を示した。過酸化銀電極の放電時の第1の領域に相当する放電容量は放電電流が大になると非常に減少する。放電電流を非常に高くすると、放電時の第1の領域に相当する部分が消失し、只、1段の放電曲線しか示さないようになる。

高電流放電においては、Ag<sub>2</sub>O電極放電時の第1の領域より第2の領域に移る過程において電位の極小(あるいは過電圧の極大)が現われる。しかし、このような極小電位は電流0.1mA程度の低電流での放電あるいは放電過電圧を低くする目的で鉛を少量加えた電極での1mA程度の中位の電流での放電の場合においては、このような電位の極小は現われなかつた。また、これらの場合には第1の領域での放電容量は大となり、特に、ごく低電流での放電においては第1の領域と第2の領域との容量は殆ど同一となる結果を示した。

非常に高い電流での放電においては、開路後に到達する平衡電位は、放電の第2の領域に入つて後もその初期にはAg<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>O平衡電位を示し、僅かではあるがX線回折によつてAg<sub>2</sub>Oを確認することができた。



(1)~(9)は表 4-2 に示されたX線回折の番号と対応するものである。  
 (a)~(h)は写真 4-5 , 4-6 に示された電子顕微鏡写真と対応するものである。  
 ----- 開路平衡電位 (開路後 20 min 後の電位)  
 ————— 1 mA で放電した場合の電位

図 4-15 30°C , 4.5規定カセイカリ溶液中で1mAで充電した  
 過酸化銀電極および酸化銀電極を放電した場合の放電時間と電位との  
 関係

図 4-15 の各放電段階に対する電極表面のX線回折の結果を表 4-2 に示した。AgO 電極放電時の第 1 の領域においては、放電の進行とともに AgO のX線回折像が段々と減少し、それに代って Ag<sub>2</sub>O のX線回折像が増大する結果を示した。すなわち、第 1 の領域においては、放電によって AgO は Ag<sub>2</sub>O に変化していくことをX線回折の結果は示した。また、第 1 の領域の末期の状態 (図 4-15 の(4)の段階) においては電極表面

表 4・2 1 mA 放電時の X 線回折強度の変化

表中の番号は図 4・1 5 に対応するものであり、表中の数字はカウント/sec 単位で示した X 線強度である。

領域	物質名	Ag		Ag <sub>2</sub> O	AgO				
	2θ (度)	37.9	44.1	32.5	32.0	32.1	34.0	37.0	39.2
1	1	200 以上	200 以上	25	不明	105	38	58	27
	2	"	"	95	10	15	6	12	5
	3	"	"	90	8	10	3	10	4
2	4	"	"	60	5	8	—	5	—
	5	"	"	12	—	—	—	—	—
	6	"	"	6	—	—	—	—	—
	7	"	"	—	—	—	—	—	—

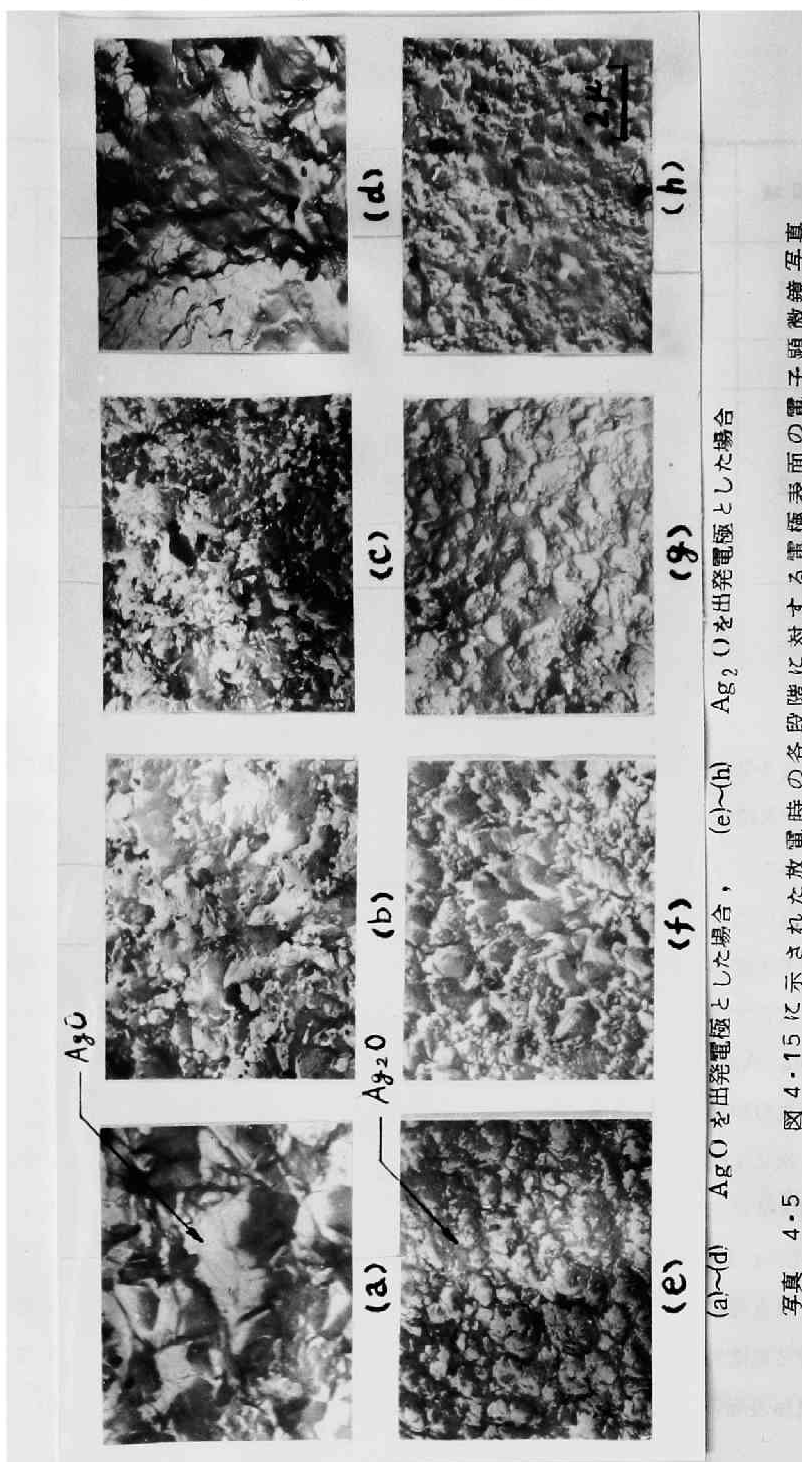
( X 線回折を行なった条件は図 4・4 の場合と同一である。 )

に表 4・2 のように AgO を見いだすことができたが、放電時の第 2 の領域に入ると、もはや X 線回折によつては AgO を確認することができなかつた。そこで、電子線回折を試みたが、この場合も確認することができなかつた。電極表面に存在する AgO の量が少ないため X 線回折では確認できず、また、AgO は分解性であるため電子線回折によつても確認できなかつたのかも分らない。放電時の第 1 の領域では AgO が完全に Ag<sub>2</sub>O に変化する容量を示さないで、これらの理由より、活物質内部には第 2 の領域に入つて後も AgO が残存していることが予想でき、従つて、AgO、Ag<sub>2</sub>O、Ag の 3 成分が共存する状態が考えられるものと思われる。

次に、図 4・1 5 の各放電段階に対する電極表面を電子顕微鏡で観察した。その結果を写真 4・4 に示した。写真 4・4 (a)~(d) は過酸化銀電極の放電に対するものであり、写真 4・4 (e)~(h) は酸化銀電極の放電に対するものである。

放電過程における電極表面の変化は写真 4・1 と写真 4・4 とを比べてみて、充電過程における電極表面の変化と全く可逆的ではなかつた。これらの写真より、放電反応においては電極表面の AgO および Ag<sub>2</sub>O 粒子はともに、その表面より段々と O<sup>2-</sup> が電解液

中に逃げていき， $\text{AgO}$  および  $\text{Ag}_2\text{O}$  粒子は段々と収縮し，電極面は平滑になっていく。



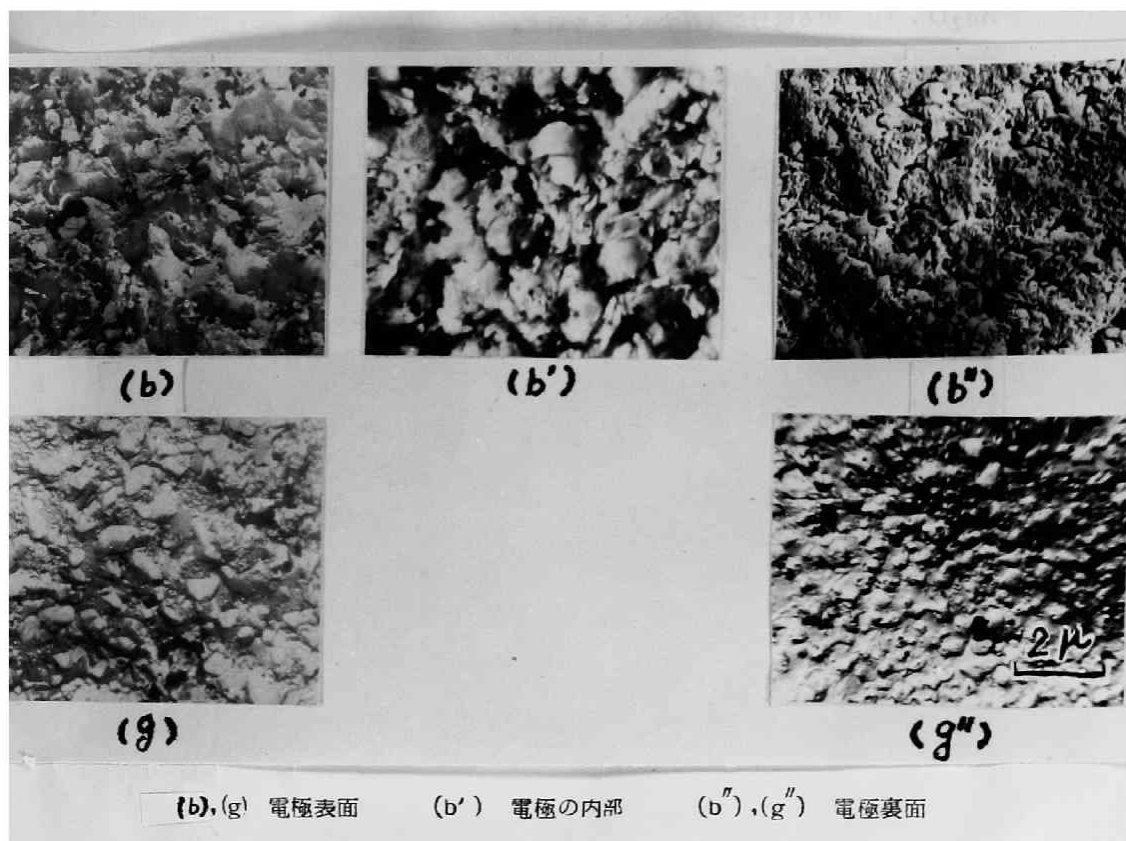


写真 4・6 図4・15に示された放電時の各段階に対する電極表面，電極内部および電極裏面の電子顕微鏡写真

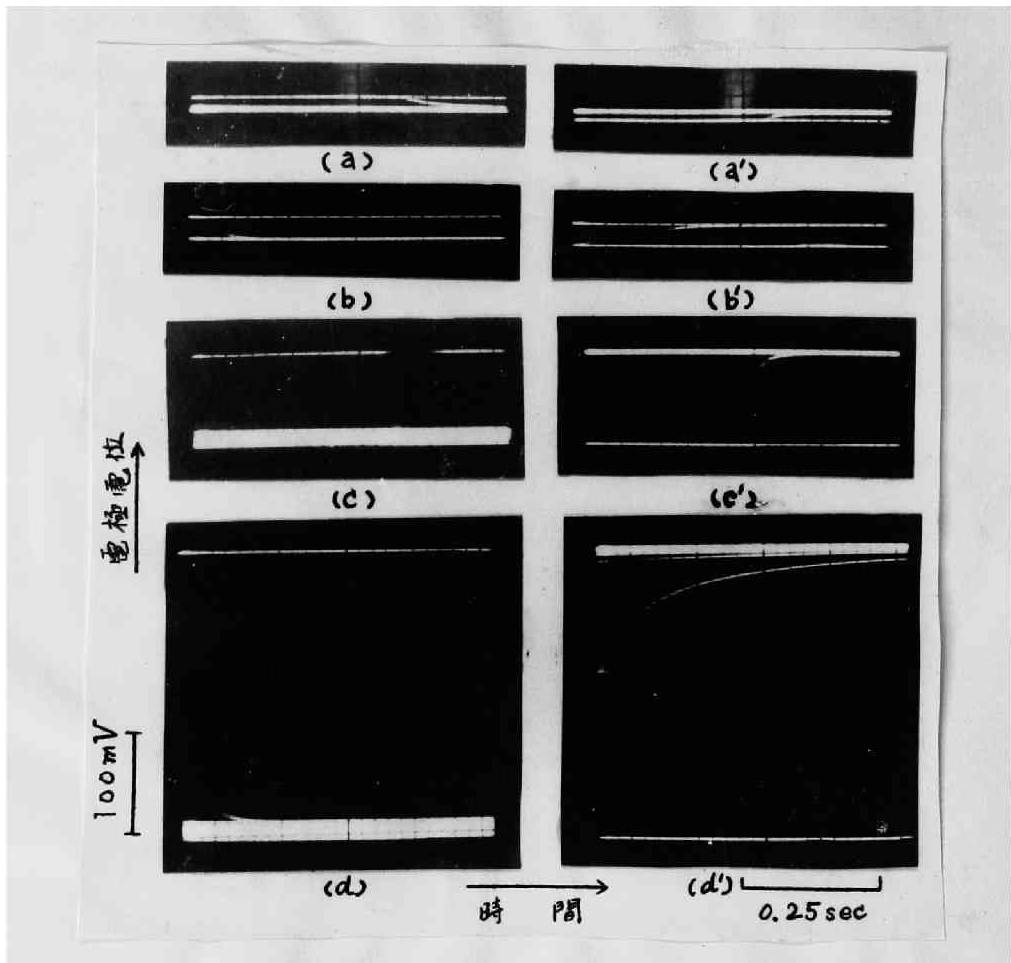
また、これらの現象は金属顕微鏡による電極断面の観察からも確認され、放電によつて、酸化物層の厚さは段々と薄くなつていくことが観察された。放電終了時には酸化物層は消失し、金属顕微鏡では確認することができなかつた。

写真4・6に放電時に電極上に存在する銀酸化物裏面の電子顕微鏡写真および、電極の表面層を剝離した後の表面すなわち電極内部の電子顕微鏡写真を示した。放電の進行とともに電極表面の酸化物は陰極的にAgに還元される。写真4・6(b') および(b'')に示されているように、過酸化銀電極放電時の第2の領域の初期にはいぜんとしてAgOによるかも知れない大きい結晶粒が電極内部に残存することを示す。すなわち、この段階ではAgO

$\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}$  の3成分が共存することを示す。

## 2. 酸化銀生成領域における放電過電圧

図4-16に、過酸化銀電極放電時の領域Ⅰにおける閉路時の電位の成長および開路時の

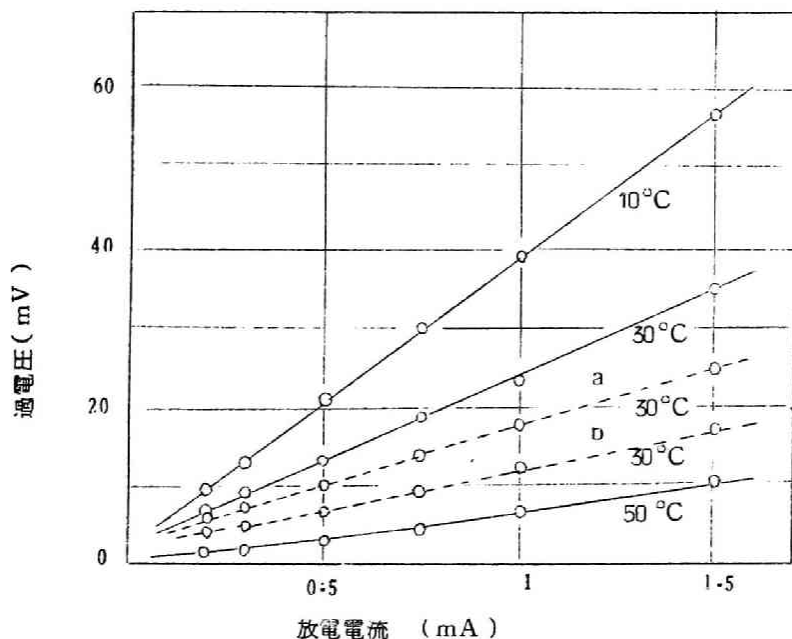
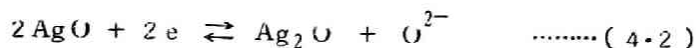


(a)~(d): 閉路時の電位の成長 (a')~(d'): 開路時の電位の回復  
 図中の (a), (b)および(c)は図4-15 (1), (2)および(3)に相当する  
 (a'), (b')および(c')は図4-15 (1), (2)および(3)に相当する  
 (d)および(d')は図4-15の場合と同一電解液中で10mAで放電し、  
 第2の領域に入った直前の状態に対するもの

図 4-16 過酸化銀電極放電時の第1の領域における閉路時および開路時の電位変化  
 (オシロスコープによる速い変化の追跡)

電位の崩壊を示した。これによると、この領域での閉路時および開路時の変化は瞬間的な変化が大部分を占め、過電圧は  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の増大によるオーム抵抗による電位降下が大部分を占めていることが予想される。図4・15の(A)曲線に示されているように、定電流放電の進行とともに、放電電流は指数函数的に減少し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の厚さの増大とともに、この膜中での抵抗が指数函数的に増大することを示す。同じ量の放電後すなわち電極表面での  $\text{Ag}_2\text{O}$  被膜の厚さが同一であると考えられる状態での放電電流と過電圧の関係を図4・17に示した。この場合は  $8\text{mA} \cdot \text{min}$  放電後の場合であるが、放電電流と過電圧との間には直線関係が成立し、その勾配は電解液温度の上昇、鉛などの不純物の添加によつて減少した。

これらの現象はこの領域では(4・2)式に示されたような反応が進行することによつて説明できるものと思われる。



—— 白金上に銀メッキをして作成した電極使用 (電極面積  $2 \times 1.5\text{cm}^2$ )  
 - - - 純銀を使用して作製した電極使用 (電極面積  $1.5 \times 1\text{cm}^2$ )  
 a : 純銀使用      b : 2% (重量%) の鉛を添加

図 4・17 4.5 規定カセイカリ溶液中で過酸化銀電極を放電した場合の第1の領域における放電電流と過電圧との関係 ( $8\text{mA} \cdot \text{min}$  放電後の状態で測定)



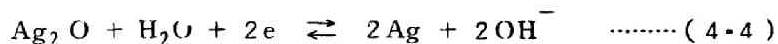
すなわち、(4-2)式に従って、電極表面に  $\text{Ag}_2\text{O}$  が生成し、その層を通して電子が移動しないと反応は進行しない。放電の進行とともに、この層の厚さが増大し、電子の移動抵抗が増大する。この抵抗は、 $\text{Ag}_2\text{O}$  が半導体的性質をもっているため、温度の上昇あるいは不純物の添加による格子欠陥の増大によつて減少する。従つて、図4-17のよ  
うな結果を示すものと思われる。

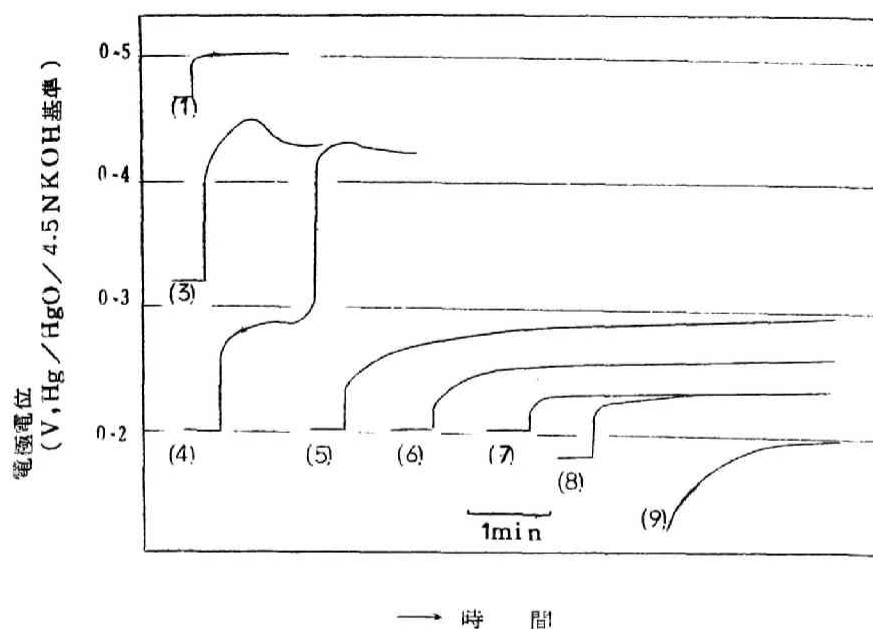
放電時の第1の領域において、開路にすると1min以内に電位は回復し、 $\text{Ag}_2\text{O} / \text{AgO}$  平衡電位に到達する。すなわち、この領域では  $\text{AgO}$  の  $\text{Ag}_2\text{O}$  への変化のみが行なわれ、その放電時の分極は速い変化のみよりなることがわかつた。しかし、第1の領域においても、放電が進行し、第2の領域に近づいてくると、開路時の電位の回復はやはり速い変化のみしか観察されないが、開路後に到達する電位は数mVではあるが徐々に負の方向に偏倚する結果を示した。しかも、この現象は低電流放電時において顕著に観察された。このような現象は  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{AgO}$  固溶体が生成し、平衡電位は  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{AgO}$  固溶体と  $\text{Ag}_2\text{O}$  の間の反応によつて示されるようになったためと思われる。

### 3. 銀生成領域における放電過電圧

過酸化銀電極放電時の第2の領域においては、図4-18に示されているように、放電電位は殆ど数mVの範囲内で一定値を示した。しかし、開路時の電位の回復は放電量によつて著しい差異を示した。同じような現象が、過酸化銀電極の一部を稀硝酸に溶解させAg表面を一部露出させた銀・過酸化銀系電極をカセイカリ溶液中に浸漬させた場合に観察された。この場合、電極表面のAgとAgOの割合を変えてやると、浸漬後の銀・過酸化銀系電極の電極電位の変化を図4-18(3)~(7)のいずれかの形の変化にもつていくことができた。また、この場合、電極表面がはつきりと黒色のAgOと銀白色のAgの部分に分かれていたものが浸漬とともに、全体が同一の色調(黒色に少し茶褐色が加わつたような色調)に変化し、電極表面は均一な状態となる。図4-18の(5)および(6)の状態の開路にすると、開路後の電位は20~30hr後になつても、 $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位よりはより正の値を示した。AgO電極放電時の第2の領域においては第1の領域において観察されたような瞬間的な変化は開路時および閉路時のにおいては観察されなかつた。

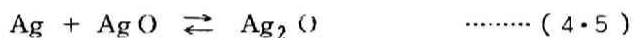
これらの結果より、第2の領域においては(4-3)式および(4-4)式の反応が進行しているものと思われる。





図中の(1)~(9)は図 4・1 5(1)~(9)に相当する。

図 4・1 8 過酸化銀電極を 30°C, 4.5 規定カセイカリ溶液中で 1mA で放電した場合の第 2 の領域における各放電段階に対する開路時の電位変化



すなわち、放電時には電極表面において Ag が存在し、(4・4)式に従って電位が決定され、しかも、Ag は良好な電子伝導体であるため、放電時のオーム抵抗による電位降下は存在しない。また、開路時の電位の変化よりは速い変化は観察されず、酸化銀電極放電時の活性化分極もないものと思われる。従って、放電電位は放電電流、放電量によつては殆ど変化しないものと思われる。また、開路時の電位のゆっくりした回復は(4・5)式に起因するもので、電極表面の Ag が消費されていくことによつて、電位が回復するものと思われる。

#### 第5節 酸化銀および過酸化銀の電解液中への溶解現象と充放電過電圧<sup>4)</sup>

銀・過酸化銀系電極の充放電生成物である  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  がカセイカリ電解液中にかなり溶解する現象は Dirkse ら<sup>9),10)</sup> によって見つけられている。この電極の場合も  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  の電解液中への溶解が第2章で述べたカドミウム電極の場合のように充放電反応に影響を及ぼすことが予想されるので、この点について調べてみた。

カセイカリ電解液中に  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  を飽和した場合の定電流充放電時の電位変化は第4章第3節および第4節において述べたが、電解液中に  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  を含まない場合においても定電流充放電時の電位変化は第4章第3節および第4節で述べた結果と全く同一の結果を与えた。たゞ、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  が電極反応とは関係なく電解液中に溶解するため、充電量に対する放電容量の割合が僅かに減少した。

これらの結果は、カドミウム電極の放電反応とは非常に異なつた結果を示すもので、カドミウム電極の放電反応では放電時の中間生成物である  $\text{CdO}$  の電解液中への溶解が、電極反応に対して重大なる影響を及ぼしたが、銀・過酸化銀系電極においては、 $\text{Ag}_2\text{O}$   $\text{AgO}$  の電解液中への溶解は、只単なる溶解であり、充放電反応とは関係がないことを示した。

#### 第6節 不純物の影響<sup>3),4),5)</sup>

第4章第3節より第5節までの結果によると、銀・過酸化銀系電極の充電反応は電解液中の  $\text{O}^{2-}$  が  $\text{Ag}$  および  $\text{Ag}_2\text{O}$  中に拡散していくことにより進行し、放電反応は  $\text{AgO}$  および  $\text{Ag}_2\text{O}$  より  $\text{O}^{2-}$  が電解液中へ逸散することにより進行することがわかつた。そこで、銀・過酸化銀系電極の充放電時の過電圧を減少させ、また、銀活物質の陽極的に酸化される量を増大させるためには多くの格子欠陥をもつた銀・過酸化銀系活物質を使用することが必要となる。

銀・過酸化銀系電極に不純物を添加した場合の電極反応に及ぼす影響は次のような形で現われてくる。

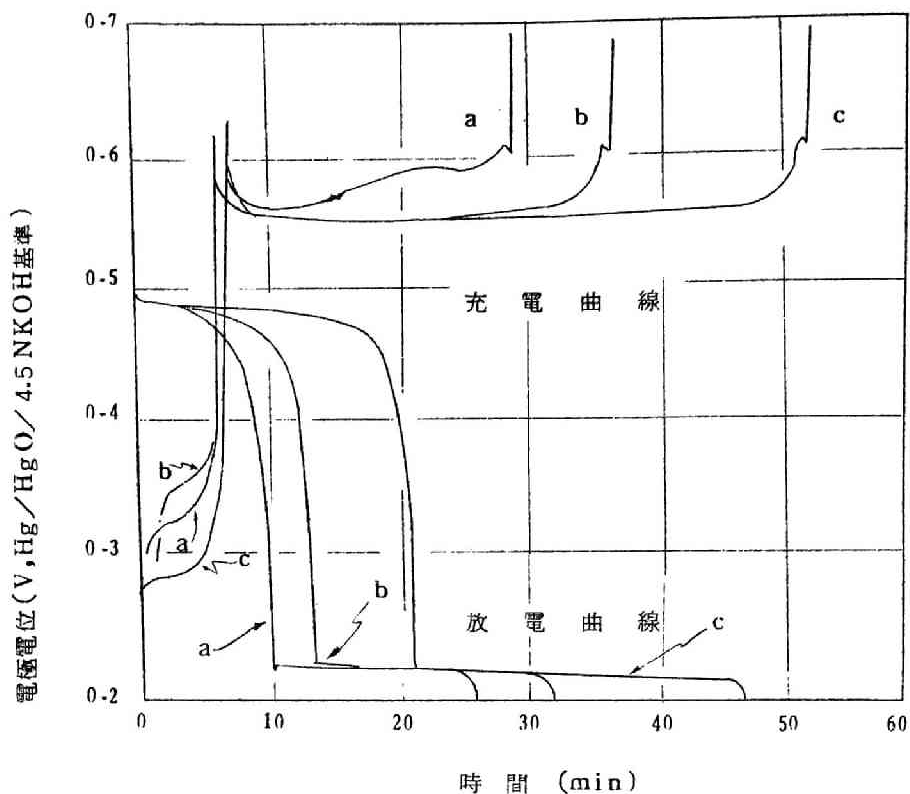
- (1) Ag および  $\text{Ag}_2\text{O}$  の  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  への充電時に現われる過電圧の変化。
- (2)  $\text{AgO}$  の  $\text{Ag}_2\text{O}$  への放電時に現われる過電圧の変化。
- (3) 定電流充電時に現われる第1の領域および第2の領域での充電時に陽極的に酸化されることができる活物質の量の変化。

例えば、銀電極中に2%（重量%）の鉛あるいは錫を加えた電極を使用した場合、図4・19に示されているように、銀のみを使用した電極に比べて、充電時に  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  が生成する電極電位が低下し、しかも、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  の生成量が著しく増大する結果を示した。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の放電過電圧も低下する結果を示した。このような結果は、その影響は鉛あるいは錫を加えたものに比べると小さかったが、インジウムあるいはタリウムを銀中に2%（重量%）加えた場合にも観察された。

しかしながら、銀電極中に2%（重量%）の金を加えた電極を使用した場合、図4・19に示したように、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の充電電位は銀のみを使用した電極に比べて、著しく高くなる結果を示した。しかし、この場合も、銀のみを使用した電極に比べて、 $\text{AgO}$  生成時の充電電位は低下し、多くの量の  $\text{Ag}$  が酸化される結果を示した。しかも、この場合には充電時の電位が第1の領域より第2の領域に移るときに現われる電位の極大が減少

表 4・3 銀中に加えた添加不純物金属の酸化時の  
標準単極電位とイオン半径

						イオン半径
Ag	Ag	+0.344	Ag <sup>I</sup> <sub>2</sub> O	+0.57	Ag <sup>I</sup> O	1.26(+1)
Pb	Pb	-0.54	Pb <sup>II</sup> O	+0.28	Pb <sup>IV</sup> O	1.21(+2) 0.84(+4)
Sn	Sn	-0.91	HSn <sup>II</sup> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.90	Sn <sup>IV</sup> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1.02(+2) 0.71(+4)
Cd	Cd	-0.809	Cd <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub>			0.97(+2)
In	In	-1.0	In <sup>III</sup> (OH) <sub>3</sub>			0.81(+3)
Tl	Tl	→	Tl <sup>I</sup> OH	-0.05	Tl <sup>III</sup> (OH)	0.95(+3)
Cu	Cu	-0.358	Cu <sub>2</sub> <sup>I</sup> O	-0.08	Cu <sup>I</sup> (OH)	0.96(+1)
Au	Au	+0.7	HAu <sup>III</sup> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1.37(+1)
Te	Te	-0.57	Te <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>	> +0.4	Te <sup>VI</sup> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.56(+6)
Bi	Bi	→	Bi <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub>	+0.56	Bi <sub>2</sub> <sup>IV</sup> O <sub>4</sub>	1.20(+3) 0.74(+5)
Sb	Sb	+0.212	Sb <sup>III</sup> O <sup>+</sup>	+0.581	Sb <sub>2</sub> <sup>V</sup> O <sub>5</sub> (酸溶液中)	0.62(+3) 0.90(+3)



- a : 銀のみの電極使用  
 b : 銀に銅を2% (重量%) 添加した電極を使用  
 c : 銀に鉛あるいは錫を2% (重量%) 添加した電極を使用

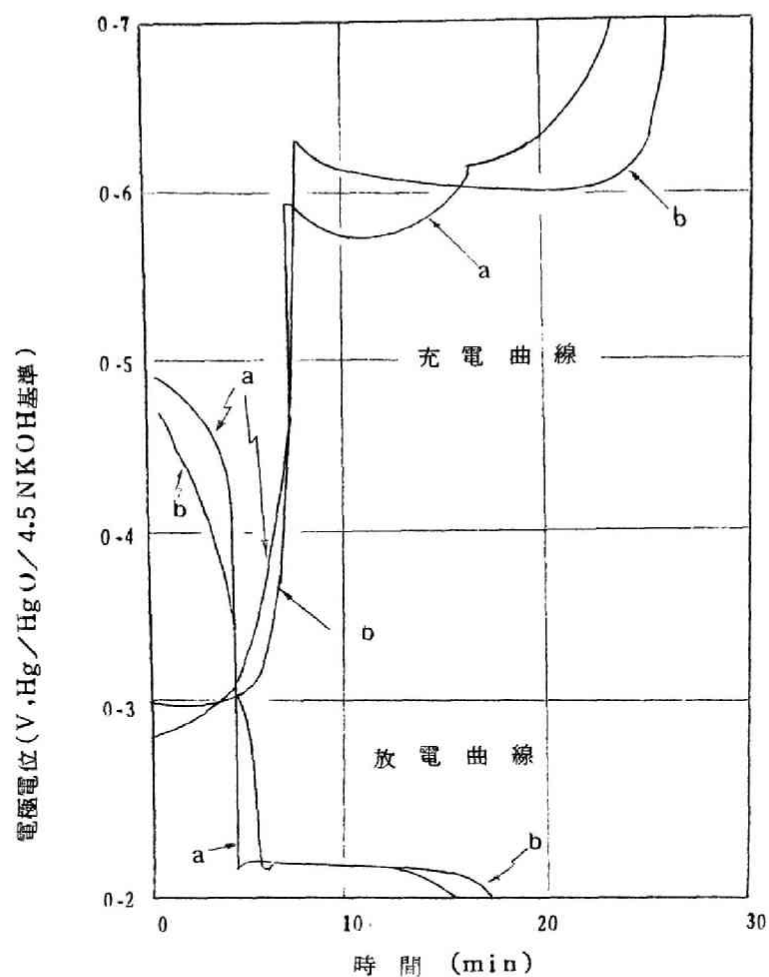
図 4-19 30°C, 4.5規定カセイカリ溶液中で銀・過酸化銀系電極を1mAで充放電した場合の充放電時間と電位との関係 (不純物の影響)

する結果を示した。銀電極中に銅を2% (重量%) 加えた電極でも、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の充電過電圧が高くなる以外は銀電極中に金を加えた電極を使用した場合と同様の結果を示した。銀電極中に銅を加えた電極では  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の充電過電圧も銀のみを使用した電極に比べて低下した。

これらの現象は次のように説明されることができるともわからない。  
 $\text{Ag}^+$  あるいは  $\text{Ag}^{2+}$  よりも高原子価のイオンをP型半導体である  $\text{Ag}_2\text{O}$  あるいは  $\text{AgO}$  中に加えると、原子価制御の原理によつて  $\text{Ag}_2\text{O}$  あるいは  $\text{AgO}$  中の格子欠陥が増大する。従つて、 $\text{Ag}$  あるいは  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  あるいは  $\text{AgO}$  に酸化され易くなる。すなわち、電極表面の  $\text{Ag}_2\text{O}$  あるいは  $\text{AgO}$  層中での  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  および  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗が著しく減少する。また、銀酸化物である  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  が生成する電位領域においては、表4・3に示されているように  $\text{Ag}_2\text{O}$  が生成するような電位においては鉛および錫は4価で存在していると考えられ、インジウムおよびタリウムは3価で存在していると考えられる。それ故、鉛、錫、インジウム、およびタリウムを銀電極中に添加した電極を使用した場合には、充放電反応によつてそれらの電極表面に生成する  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  中での  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  および  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗が減少し、充放電反応を受け易くなつたために、先に示したような結果を示したのである。一方、銀電極中に金を添加した電極では、金は  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  層中に金属の状態で混入していると考えられ、そのため、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  層中での格子欠陥を減少させる作用をする。従つて、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の充電電位を増大させる結果を示したのかもわからない。しかし、銀中に金を添加した場合には図4・19に示してあるように、 $\text{AgO}$  の生成は非常に容易である。これは、充電時の第1の領域より、第2の領域へ移るときに現われる極大電位が低い事実と併せ考えて、 $\text{Ag}_2\text{O}$  結晶の  $\text{AgO}$  結晶への分解速度が金の添加によつて、増大したためかも知れない。また、銅を銀中に添加した場合も同じような理由から  $\text{AgO}$  生成時の充電電位が低下し、 $\text{AgO}$  の生成量も増大したものである。

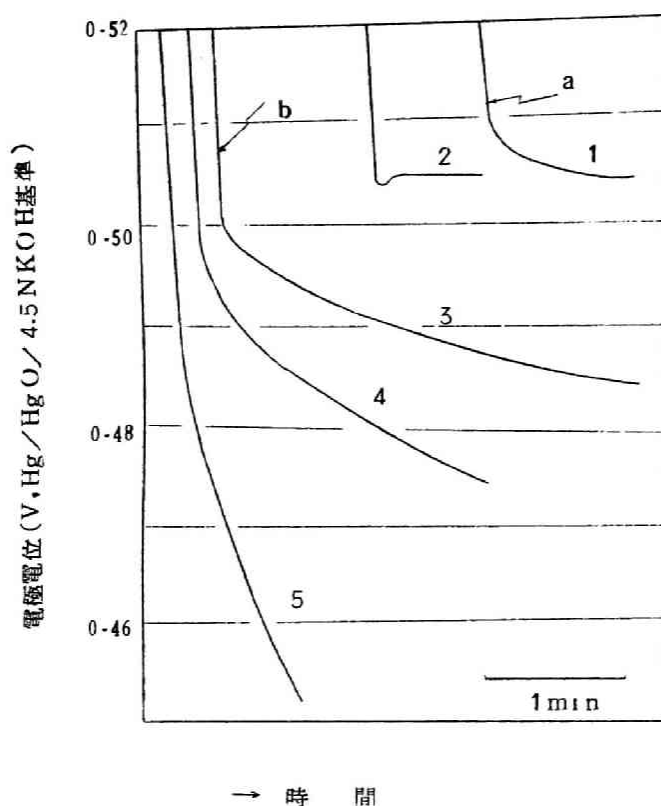
図4・20は銀電極中にアンチモンあるいはテルルを2%（重量%）加えた電極を定電流で充放電した場合の時間と充放電電位との関係を示した。

テルルおよびアンチモンを銀電極中に加えることによつて、充電時の第2の領域で酸化される活物質の量は非常に減少する。また、 $\text{Ag}$  を  $\text{AgO}$  に陽極酸化する電流効率も著しく悪くなる。この場合は、充電時の第2の領域においてすでに酸素の発生が観察される。また、図4・21に示されているように、充電時の第2の領域において開路にした場合、開路時の電位は  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  電位に静止せず、さらに低い電位へと降下していく。また、この電極の使用では、充電時の第2、第3の領域まで充電を行なつても、 $\text{AgO}$  はX線回折によつては殆ど見出すことができなかった。このような現象は、銀電極中へ



- a : 銀にアンチモンを2% (重量%) 添加した電極を使用  
 b : 銀に テルル を2% (重量%) 添加した電極を使用

図 4・20 30°C, 4.5規定カセイカリ溶液中で銀・過酸化銀系電極を1mAで充放電した場合の充放電時間と電位との関係 (不純物の影響)



- a: 銀のみの電極使用      b: 銀にテルルを2% (重量%) 添加した電極使用  
 1: 20min 充電後      2: 5min 充電後  
 3: 17min 充電後      3: 8min 充電後      4: 3min 充電後  
 (充電後の時間はいずれも充電時の第2の領域に入ってから後の時間を示す)

図 4・2 1      充電時の第2の領域における，開路時の電位の回復  
 ( 30°C , 4.5 規定 カセイカリ 溶液中で 1mA で充電した場合 )

ルル，アンチモンを添加することにより，図 4・1 4 に示されているように酸素過電圧が低下し，そのために，充電時の第2の領域において  $\text{Ag}_2\text{O}$  の生成が殆どおこなわれない



とおよび  $\text{Ag}_2\text{O}$  が生成しても、これは、直ちにアンチモンおよびテルルの作用によつて  $\text{Ag}_2\text{O}$  と酸素に分解してしまうために生じたものと思われる。

## 第 7 節 結 言 D, 2), 3), 4)

本章においては、過酸化銀・亜鉛系電池の正極活物質である銀・過酸化銀系電極の充放電機構を電極表面および内部の電子顕微鏡観察および電極表面の X 線回折を行なうことにより追跡し、さらに、充放電時の電位変化、充放電時および開路時の過渡現象および添加不純物の充放電過電圧に及ぼす影響を自記電位差計およびブラウン管オシロスコープを使用して測定することによつて追跡した結果について説明した。本研究に使用した銀・過酸化銀系電極は白金板に銀メッキしたものを陽極酸化、還元を繰り返して活性化したもので極めて再現性の良いものであつた。また、不純物の影響を調べるためには、純銀中に不純物元素を加え、溶融し、低温で圧延して後 徐冷して作製した銀板を陽極酸化、還元を繰り返して活性化したものを使用した。

カセイカリ溶液中での銀電極の充電反応においてはその定電流充電曲線は 3 段階の曲線を示した。第 1 の領域では  $\text{Ag}$  中に  $\text{O}^{2-}$  が拡散していき、電極表面は膨張し、電極面は直径約  $1\ \mu$  の球状の  $\text{Ag}_2\text{O}$  粒子で覆われるようになる。この領域では  $\text{Ag}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化する反応のみしか起らず、電流効率は 100% を示した。充電が進行すると、電極面は段々と厚い  $\text{Ag}_2\text{O}$  の膜で覆われるようになる。この  $\text{Ag}_2\text{O}$  はその中での  $\text{Ag}^+$  および  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗が非常に大であり、そのために充電時に大きい分極を示す。しかも、開路時においては、 $\text{Ag}_2\text{O}$  中でイオンの分布が不均一の状態 で凍結現象がおこるため、開路時において  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位迄電位が回復するためには 10 hr 以上を要する場合すらある。この分極抵抗は、充電の進行につれて  $\text{Ag}_2\text{O}$  の被膜が厚くなるため、充電の進行とともに指数函数的に増大する。従つて、 $\text{Ag}$  が  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化する量は限られたものとなり、充電時に  $\text{Ag}$  が  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化する反応のみしか起らないならば、電池活物質としては不適當である。ところが、 $\text{Ag}^+$  は充電電位が  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  平衡電位以上となると  $\text{Ag}^{2+}$  に酸化することができる。そのため、充電時の第 1 の領域で  $\text{Ag}_2\text{O}$  の膜厚が大となり、充電電位が急昇し、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  平衡電位に達すると、 $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{AgO}$  に変じ、次の反応に入ることができる。 $\text{AgO}$

は  $\text{Ag}_2\text{O}$  とは異なつた結晶形をもっており、 $\text{AgO}$  の生成時には、結晶核生成のために高い過電圧が必要であり、電位が第 1 の領域から第 2 の領域に移るとき必ず電位の極大が現われる。第 2 の領域では  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{AgO}$  に変化し、 $\text{AgO}$  以上の酸化物は中間生成物としても最終生成物としても生成しない。 $\text{AgO}$  中での  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗は著しく小さく、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の  $\text{AgO}$  への酸化は小さい分極で起り、開路時の電位の変化は数 min 以内の変化ですべて  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  平衡電位に達する。 $\text{AgO}$  中での充電時の分極が小さいため、 $\text{Ag}$  は十分に  $\text{AgO}$  に酸化することができ、電池活物質として利用できるわけである。また、この部分での分極は  $\text{AgO}$  層の下に存在する  $\text{Ag}_2\text{O}$  層とも関係することがわかつた。第 3 の領域では大部分酸素の発生のみが起り、この領域は電流と電位の間に Tafel の関係式に示される関係が成立し、酸素発生時の活性化分極がこの領域での過電圧を支配していることがわかつた。この領域では電極全面が  $\text{AgO}$  結晶で覆われ、この  $\text{AgO}$  は余分の  $\text{O}^{2-}$  を電極面に吸着し、 $\text{AgO}$  結晶は膨脹し非常に歪んだものとなる。また、この領域では非常に不安定なしかも  $\text{AgO}$  よりも高級な銀酸化物が生成している可能性もあることがわかつた。

カセイカリ溶液中での過酸化銀電極および酸化銀電極の放電反応においては、電極面より電解液中へ  $\text{O}^{2-}$  が逸散する。そのため、電極面は放電の進行とともに収縮し、段々と平滑になつていく。過酸化銀電極の放電反応においてはその定電流放電曲線は 2 段階の曲線を示し、酸化銀電極の定電流放電曲線はたゞ 1 段の変化のみを示した。酸化銀電極の放電電位および過酸化銀電極放電時の第 2 の領域における放電電位は放電中その変動は数 mV 以下であり、非常に安定な一定電位を示す。また、放電電流の変動によつても放電電位は殆ど影響を受けず、優れた放電特性を示した。過酸化銀電極放電時の第 1 の領域においては  $\text{AgO}$  は定量的に  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化する。放電過電圧の大部分は  $\text{Ag}_2\text{O}$  中でのオーム抵抗によるものであり、開路時の電位は 1 min 以内に  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  平衡電位に回復した。また、この領域では放電電流と電極電位との間には直線関係が成立した。この領域では、放電電位は指数函数的に降下し、高電流放電では第 2 の領域へ放電電位が降下して後も  $\text{AgO}$  が確認された。また、この場合には電位が第 1 の領域より第 2 の領域へ移る時に電位の極小が僅かではあるが現われた。これは放電時  $\text{AgO}$  が  $\text{Ag}_2\text{O}$  に変化し、この電位が  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  平衡電位以下となると  $\text{Ag}$  が生成するために起つたものである。放電時生成した  $\text{Ag}$  は優れた電子伝導体であるため、これ以上、オーム抵抗による電位降下が大とならず、従つて  $\text{Ag}$  生成後は放電は一定電位で進行する。

第2の領域に入つて後は  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}$  に変化するが、その開路時の電位の回復は非常にゆつくりとした変化のみしか観察されず、しかも、開路時に到達する電位は、放電量によつて非常に異なつたものであつた。これらの事実より、放電時の第2の領域では二次的な反応として(4・6)式に示された反応が起つてゐることがわかつた。



銀・過酸化銀系電極の充放電時に生成する  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  はカセイカリ電解液に溶解するが、これは単なる溶解であり、充放電反応とは関係がないことがわかつた。

以上の結果より、銀・過酸化銀系電極の充放電反応では充放電生成物である  $\text{Ag}$  ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  中での  $\text{Ag}^+$  ,  $\text{Ag}^{2+}$  ,  $\text{O}^{2-}$  の拡散過程が律速段階になつてゐることがわかつた。従つて、充放電の過電圧を低下し、利用率を向上させるためには、 $\text{Ag}$  ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  ,  $\text{AgO}$  中での格子欠陥を多く作製してやればよい。そのためには、過酷な条件で充放電を繰り返してやればよい。また、 $\text{Ag}^+$  ,  $\text{Ag}^{2+}$  よりも高原子価のイオンを不純物として活物質中に少量添加してやると、半導体の原子価制御の理論により  $\text{Ag}$  ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  中での格子欠陥を増大させることができる。従つて、有効な添加物として充電時4価で存在すると考えられる鉛および錫をあげることができ、実験結果からもこの事実が立証された。また、金および銅は  $\text{Ag}_2\text{O}$  の  $\text{AgO}$  への変化速度を促進するため有効な添加物としての作用を示した。一方、充電時に酸素過電圧を低下させる作用をするテルルおよびアンチモンを銀・過酸化銀系電極に少量添加した場合は  $\text{AgO}$  の生成反応が著しく阻害された。すなわち、テルルおよびアンチモンは銀・過酸化銀系活物質に対する非常に有害な添加物であることがわかつた。

## 文 献

- 1) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和34年4月  
電気化学会第26回大会(東京)にて発表。
- 2) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和34年11月  
日本化学会主催電気化学討論会(名古屋)にて発表。
- 3) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和35年4月  
電気化学会第27回大会(宝塚)にて発表。
- 4) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 昭和35年10月

アメリカ合衆国電気化学会大会（テキサス州・ヒューストン）にて発表。

Extended Abstracts of Battery Division of  
Electrochem. Soc. (Houston Meeting) 88 (1960年10月)

- 5) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 特許出願中 (1961年11月公告決定) (昭和35年  
特許願第24369号)
- 6) P. L. Howard and F. Solomon, Proceedings 13th  
Annual Power Sources Conference, 92 (1959)
- 7) T. P. Dirkse, J. Electrochem. Soc., 106,  
88, 920 (1959), 107 859 (1960)
- 8) C. P. Wales and J. Burbank, J. Electrochem.  
Soc., 106, 885 (1959), 108, 395 (1961)
- 9) T. P. Dirkse and F. D. Haan, J. Electrochem. Soc.,  
105, 311 (1958)
- 10) T. P. Dirkse and B. Wiers, J. Electrochem. Soc.,  
106, 284 (1959)
- 11) P. Jones and H. R. Thirsk, Trans. Farad. Soc.,  
52, 1003 (1956)
- 12) W. S. Graff and H. H. Stadelmaier, J. Electrochem.  
Soc., 105, 446 (1958)

## 本研究の総括および結論

性能のよい電池を製作するためには、電池の生命とも云うべき正負両極活物質として、目的の条件にもつとも適した活物質を選ばなければならない。そのためには、それら正負両極活物質の充放電機構を正確に把握し、これをもとにして、電池活物質の改良、また、よりよい電池活物質を探索しなければならない。ところが、電池活物質の充放電機構は現在までのところ、十分認識されているとは云い難い状態であり、その研究方法ですら、統一した方法のない状態である。そこで、本研究では電池活物質の充放電機構を追跡する一般的な方法を探索した。さらに、電池活物質の代表例として、ツツケル・カドミウム式アルカリ蓄電池のカドミウム電極、酸化第二水銀・亜鉛乾電池の酸化第二水銀電極および過酸化銀・亜鉛系電池の銀・過酸化銀系電極を選び、これらの方法を適用した。これらの結果について本論文では詳細な説明を行なった。以下、それらの結果を総括すると次のようである。

第1章においては、著者の行なった研究に基づいて、電池活物質の充放電機構を追跡する一般的な方法について述べた。とくに、電池反応は一般の電解反応とはことなり、反応の舞台が電極自身にあることを強調した。すなわち、電極内部において、水溶液電解時における電極・電解液界面および電解液本体で観察される反応が起っているわけである。それ故、水溶液電解の際に考えられる理論的大系をそのまま、固体電極の反応に導入することが可能であり、この観点に立つて、研究方法の考察を行なった。この観点に立つと、研究方法としては、普通の水溶液電極において採用している方法がそのまま適用できるわけで、充放電時における電位と電流の変化の追跡が充放電機構を把握する上に重要な役割をすることがわかった。本研究では、理論的な取り扱いが楽であるという点より、定電流下で電位の変化を追跡する手段を採用した。すなわち、充放電時の電流と電位の関係、開路時の電位変化、閉路時の電位変化および充放電時間と電位の変化をブラウン管オシロスコープおよび自記電位差計で追跡し、その電極の反応機構を機構論的に調べた。また、平衡電位の種々の条件における変化を追跡し、その電極の反応機構を平衡論的に調べた。これらの結果に基づいて、さらに、理論的な考察を加えた。電位の測定においては、自己放電などの目的の反応以外の反応が加わったり、電流分布、温度分布などが不均一であると、非

常な障害があることを述べ、これらの点に注意する必要があることを述べた。さらに、液体とちがい、固体中での反応である点、再現性のよい、しかも、電極反応のみが単独に調べらるような電極を選ぶべきであることを強調し、この目的に適う電極としてメツキ法によつて作製し、その表面を僅かに陽極酸化することにより活性化した電極がもつとも好ましいことを述べた。電池反応では反応する場所が固相内であるため、充放電時の電極表面および内部の変化を、顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、X線回折、電子線回折および化学分析などの手段により、直接観察することが可能であり、これらの結果を用いて反応機構を側面より追跡することができる。しかし、これらの方法は十分な忠実度と再現性を得るという点で実験技術上の多くの困難な点が存在する。種々の難点を指摘し、これに基いて、忠実度、再現性のよい測定法を考案し、その方法についても述べた。

第2章においては、第1章で述べた方法をニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の負極活物質であるカドミウム電極に適用した結果について述べた。電子顕微鏡およびX線回折により、各種条件のもとで、カドミウム電極放電時の表面状態の変化を観察した結果は、Cdは放電によつて、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ に変化するが、その際、その反応の途中にカセイカリ電解液に可溶性の中間生成物が生成することを示した。この中間生成物は電子線回折の結果、 $\text{CdO}$ であることがわかった。さらに、カドミウム電極の平衡電位の測定より、 $\text{CdO}$ は $[\text{HCdO}_2]^-$ の形で化学的に電解液中に溶解し、この $[\text{HCdO}_2]^-$ が電解液中の $\text{H}^+$ と反応して、電極面に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を析出して、反応が進行していくことを示した。さらに、分極時および開路時の電位変化および放電電流と過電圧の関係を理論的に求め、これと実験値とを比較した結果は、カドミウム電極放電時の過電圧は電極界面での $[\text{HCdO}_2]^-$ の活量の変化による平衡電位の変化と $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散抵抗によつて生ずることを示した。電解液中に $[\text{HCdO}_2]^-$ を含まない場合は前者が、電解液が $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和されている場合は後者が主に過電圧の原因となる。実用電池では電解液は常に $[\text{HCdO}_2]^-$ で飽和された状態にあり、放電時生成する中間生成物である $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散のおくれが放電過電圧の主原因になっていることがわかった。従つて、性能のよい活物質を作製するためには、この $\text{CdO}$ 層中での $\text{Cd}^{2+}$ の拡散抵抗によつて生ずる過電圧を減少させる必要があることを指摘した。

第3章においては、第1章で述べた方法を酸化第二水銀・亜鉛乾電池の正極活物質である酸化第二水銀電極に適用した結果について述べた。酸化第二水銀電極の放電時の過電圧は電解液であるカセイカリ溶液の濃度によつては影響されず、電解液の温度、放電電流密

度および添加不純物によつてのみ変化することを示した。この過電圧は放電時に中間生成物として  $\text{Hg}_2\text{O}$ （あるいは  $\text{HgOH}$ ）が生成し、これの崩壊の遅れが放電時の過電圧の原因であるとして求めた理論式を満足した。すなわち、酸化第二水銀電極の放電時には、まず酸化第二水銀結晶中の2価の水銀イオンの一部が1価の水銀イオンに変化し、1価および2価水銀イオンを含む酸化物あるいは水酸化物の固溶体を生成する。このものは非常に不安定であり、直ちに不均一化反応によつて崩壊し、酸化第二水銀と水銀に変化し、水銀を別の相に分離して反応が進行する。放電生成物である水銀は電子伝導体であり、オーム抵抗による電位降下の原因とはならない。また、放電反応の律速段階は中間生成物である  $\text{Hg}_2\text{O}$  あるいは  $\text{HgOH}$  の不均一化反応による分解反応であり、この反応に関係ある反応速度定数  $K_2$  の Arrhenius の常数は電解液中の  $\text{OH}^-$  の濃度には関係なく約  $5.4 \text{ Kcal/mol}$  であることを示した。

酸化第二水銀電極に、各種の不純物を添加すると、放電時に生成する中間生成物の分解反応に影響が現われることがわかった。金および銀はこの反応を僅かに促進し、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムはこの反応速度を著しく促進する作用をもち、放電過電圧を減少させる作用があることがわかった。とくに、インジウムおよびカドミウムはその作用が非常に大きいことがわかった。ところが、亜鉛、鉛、タリウム、インジウムおよびカドミウムは自らはイオン化して酸化第二水銀放電時の中間生成物生成反応を自然に進行させる作用をもつ。従つて、酸化第二水銀の自己放電を非常に促進する作用を示し、酸化第二水銀活物質に対しては有害な不純物となるわけである。とくに、カドミウムおよびインジウムは電極中にごく微量含まれても自己放電は非常に促進されることがわかった。一方、金および銀は酸化第二水銀放電時の中間生成物生成反応を抑制するため、自己放電を防止し、しかも中間生成物の崩壊反応を僅かに促進させる作用を示すので放電過電圧を僅かに低下させることができ酸化第二水銀活物質の性能向上に対して有効な添加物であることがわかった。

第4章においては、第1章で述べた方法を過酸化銀・亜鉛系電池の正極活物質である銀・過酸化銀系電極に適用した結果について述べた。銀電極の充電反応においては  $\text{Ag}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  を経て  $\text{AgO}$  に定量的に酸化される。その場合の定電流充電曲線は3段階の曲線を示し、第1の領域では  $\text{Ag}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  に第2の領域では  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{AgO}$  に酸化される。第3の領域では電流は主に酸素の発生に使用され、電流と電位の関係は酸素発生時の Tafel 式に示される関係をよく満足した。銀電極充電時の過電圧は  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,

AgO 被膜中での  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  のイオン拡散が困難であることに原因し、とくに、 $\text{Ag}_2\text{O}$  中ではこれらイオンの拡散は困難であり、開路時においては  $\text{Ag}_2\text{O}$  中でのイオンの分布が不均一のままイオンの凍結現象がおこる。それ故、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の充電過電圧は充電の進行とともに指数函数的に増大する結果を示した。一方、 $\text{AgO}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  程これらイオンの拡散は困難でなく、 $\text{Ag}_2\text{O}$  生成時の電極電位が  $\text{AgO}$  の生成電位に達して後は  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{AgO}$  に低過電圧で変化し、 $\text{Ag}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  を経て容易に  $\text{AgO}$  に変化する。この領域においては  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{AgO}$  に直接変化し、中間生成物は生成しない。第3の充電領域に入ると、充電電流の一部は  $\text{Ag}$  の酸化反応に使われるが、この領域で  $\text{AgO}$  よりも高級酸化物が出来るかどうかは十分確認されなかった。

過酸化銀電極および酸化銀電極の放電反応は、電極面より電解液中への  $\text{O}^{2-}$  の逸散によつて進行する。過酸化銀電極の場合は放電においては  $\text{Ag}_2\text{O}$  を経て  $\text{Ag}$  に還元されるので、その定電流放電曲線は2段階の曲線を示し、第1の領域では  $\text{AgO}$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$  に第2の領域では  $\text{Ag}_2\text{O}$  は  $\text{Ag}$  に還元される。第1の領域では  $\text{Ag}_2\text{O}$  が生成し、 $\text{Ag}_2\text{O}$  中での電子伝導が困難であるため、放電時に高い過電圧を示す。従つて、放電の進行とともに過電圧は指数函数的に増大し、 $\text{Ag}$  の生成電位まで電極電位が降下し、第2の領域に入る。第2の領域では、 $\text{Ag}$  が生成するため、活物質内でのオーム抵抗による電位の降下は確認されず、放電曲線は平滑な曲線を示した。また、この領域では  $\text{Ag}$  と  $\text{AgO}$  が反応して  $\text{Ag}_2\text{O}$  になる反応が確認され、平衡電位はこの  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  の量の割合によつて決定されることを示した。

これらの結果より、銀・過酸化銀系電極の充放電反応において、充放電時の過電圧を小さくし、しかも利用率を向上させるためには、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  中での  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$  および  $\text{O}^{2-}$  の拡散抵抗を減少させる必要があることがわかった。従つて  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$  および  $\text{AgO}$  中での格子欠陥が大となるようにすればよい。そのためには、半導体の原子価制御の理論より、P型の半導性を示す  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$  中に  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^{2+}$  よりも高原子価のイオンを少量加えてやるとよい。有効な添加剤として充電時に4価の状態で存在すると考えられる鉛および錫をあげることができ、実験結果よりこの点を立証した。また、銀・過酸化銀系電極の充放電反応に対して、 $\text{Ag}_2\text{O}$  の  $\text{AgO}$  への変化速度を促進させる金および銅は有効な添加剤であるが、酸素過電圧を低下させるテルルおよびアンチモンは悪作用を示す添加剤であることを確認した。



以上の研究結果より、本研究において採用した研究方法は電池活物質の充放電反応を研究するための極めて有効な方法であることがわかった。また、電池活物質の反応は固体内でのイオン反応であるという共通点があり、この点より、理論的にその反応を解明するために、水溶液電解における理論大系を固体内の反応に適用することができることがわかった。固体内でのイオン反応であるという共通の立場に立つこの電池反応も、活物質のちがいににより、その個々の反応の様子は異なることがわかった。従つて、個々の活物質に対して、その充放電機構を解明しなければならない。この充放電機構の解明は電池性能向上のための有力な資料を与えるものであり、電池製作上極めて重要な問題であることがわかった。

最後に、この小著が、電池研究者の研究のための有効な資料となり、性能のよい電池製作、ひいては電池工業発展の一助にでも役立てば著者の望外の喜びである。

## 謝 辞

本研究は著者が昭和32年4月京都大学大学院工学研究科博士課程に進学以来、指導教授である吉沢四郎先生の終始御懇切なる御指導により遂行されたものである。また、その間、京都大学名誉教授岡田辰三先生、京都大学教授薮三郎先生、京都大学助教授日根又男先生にも種々御激励、御教示を賜わった。ここに附記して深甚の謝意を表する次第である。

(昭和36年11月 記す)

